Oppenheimer - Glikin

Chemische Methodik

für Ärzte

Zweite Auflage

Leipzig
Verlag von Georg Thieme.

Medizinischer Verlag von GEORG THIEME in Leipzig

Deutsche Medizin. Wochenschrift

Begründet von **Dr. Paul Börner**

Redakteur: Geh. San.-Rat **Prof. Dr. Julius Schwalbe**

Die Deutsche Medizinische Wochenschrift hat sich während ihres 38jährigen Bestehens zu einem der angesehensten und verbreitetsten Fachblätter des In- und Auslandes entwickelt. Ihren Ruf verdankt sie in erster Linie ihren gediegenen **Originalaufsätzen.** In den bedeutungsvollsten Fragen hat sie durch die veröffentlichten bahnbrechenden Arbeiten die Führung innegehabt. Zu ihren Mitarbeitern zählt die Deutsche Medizinische Wochenschrift die hervorragendsten Ärzte des In- und Auslandes.

Die Fortbildung des praktischen Arztes im Interesse seiner Berufstätigkeit zu fördern, betrachtet die Deutsche Medizinische Wochenschrift als ihre Hauptaufgabe; ihr dienen u. a. auch die von Autoritäten verfaßten

Vorträge über praktische Therapie,

die in lehrbuchmäßiger Darstellung der verschiedensten Themata aus dem Arbeitsgebiet des praktischen Arztes knapp und kurz abhandeln und sich des größten Beifalls in den Kreisen der Ärzte erfreuen.

Die **Literaturbeilage** enthält Bücherbesprechungen und Referate von über 70 in- und ausländischen Zeitschriften, bringt daher unter allen Wochenschriften die reichhaltigste und zweckmäßigst angeordnete Literaturübersicht. Außerdem wird durch Sammelreferate die jüngste Literatur über aktuelle Themata, insbesondere aus dem Gebiete der Therapie, zusammengefaßt und so dem Leser ein vollständiges Bild von dem derzeitigen Stand der Forschung entrollt.

In der **Vereinsbeilage** gelangen die **offiziellen Berichte,** sowie Originalberichte zahlreicher Vereine des In- und Auslandes zum Abdruck.

Von eigenen Berichterstattern werden die Verhandlungen der inländischen wie der internationalen **Kongresse** mit größter Schnelligkeit und Vollständigkeit veröffentlicht.

Eine sorgfältige Pflege wird den Standesangelegenheiten, der Hygiene einschl. des öffentl. Sanitätswesens, den Tropenkrankheiten, dem Deutschen Medizinalwesen sowie der sozialen Medizin zuteil. Wichtige Urteile auf dem Gebiete der ärztlichen Rechtspraxis, die neuesten **technischen Erfindungen,** Neuerungen auf dem Gebiete der **Krankenpflege,** Prüfungsresultate der neuesten Arzneimittel werden von hervorragenden Fachmännern in zusammenfassenden Übersichtsartikeln berichtet. — Neue Gesetze, behördliche Erlasse, ärztliche Personalnotizen aus den deutschen Staaten werden nach **amtlichen** Mitteilungen veröffentlicht.

Die **Kleinen Mitteilungen** geben Kenntnis von den wichtigsten ärztlichen Tagesereignissen; sie enthalten ferner Notizen über Kongresse, Hochschulnachrichten u. dgl.

Weiterhin erscheinen **Feuilletonartikel,** ständige auswärtige Korrespondenzen über das medizinische Leben des In- und Auslandes, medizinische Reiseschilderungen u. dgl.

Eine reiche illustrative Ausschmückung stellen — abgesehen von den wissenschaftlichen Abbildungen — die im Text reproduzierten **Porträte hervorragender Ärzte** der Neuzeit und namentlich die wertvollen

...ler Medizin

...eschmackvolle **Sammel-**

...heint **wöchentlich in**

...nement 3 Mark).

...ich.

22102073144

Med
K1425

Verlag von GEORG THIEME in Leipzig

Zeitschrift für Chemotherapie
und verwandte Gebiete

Herausgegeben von

Wirkl. Geh. Rat Paul Ehrlich, Exz.,
Geh. Rat F. Kraus und **Geh. Rat A. von Wassermann**

Redaktion: **Dr. Keyßer**

Originale, Band (4 Hefte) M. **20.—**

Referate, jährlich 12 Hefte M. **40.—**

(Neue Folge der „Folia serologica")

Zeitschrift für physikalische und diätetische Therapie

Begründet von **E. v. Leyden** und **A. Goldscheider**

Herausgegeben von

Geh. Rat A. Goldscheider, Geh. Rat L. Brieger,
Prof. A. Strasser

Redaktion: **Dr. Alexander**

Jährlich 12 Hefte — Preis 12 Mark

Probehefte gratis!

Medizinischer Verlag von GEORG THIEME in Leipzig

Grundriss der Chemie

von

Professor Dr. phil. et med. **Carl Oppenheimer,**

Berlin.

Anorganische Chemie

Sechste Auflage

Gebunden Mark 3.50

Organische Chemie

Siebente Auflage

Gebunden Mark 2.80

Grundriss der Biochemie

für Ärzte und Studierende

von

Professor Dr. phil. et med. **Carl Oppenheimer,**

Berlin.

Gebunden 9 Mark

Gynäkologie

Schwangerenuntersuchung:

Herz- Lungen, - Urinuntersuchung vorher.
(Eklampsie) Haut beachten!

Reihenfolge der Untersuchung:

Bei schwangeren Frauen Beginn bei d. Brüsten (wegen Stillfähigkeit)

a) Inspektion
b) Palpation - Größe, aufsitzend oder hängend
Warze Größe, Prominenz, eingezogen —
Umgebung ob pigmentiert. Haut auf Striae (ob schnell gewachsen, auch bei Puberität!! - keinen diagnost. Wert. - Krüsten auf Warzen bei mangelh. Reinlichkeit, darunter dünne Haut, an der sich beim Stillen Prominenz Fissuren bilden. Auch Mastitis. —
Drüsenkörper palpieren. — Colostrum auch bei Tumoren des Ovars, bei Pigmentstörg. d. Warzenhofs.
Abhärtg der Brustwarzen. (Stillen verbieten bei Lues, Phthise, Epilepsie)

1.) Abdomen

a) Inspektion - Ausdehnung ovoide Gestalt oder quere Verbreiterg. Hängebauch
bei Mehrgeschwängerten Verdacht engen Beckens

Nabel bis 8. Monat eingezogen, verstreicht dann, im 10. M. oft bläschenförmig vorgetrieb

Linea alba

Striae bei Erstgeschw. meist bläulich später

Mehr weisse Narben.

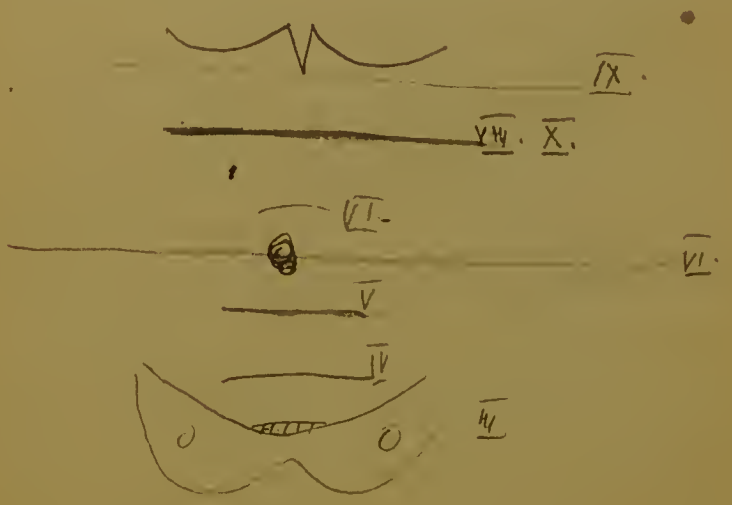
Kindsbewegung od. Kontraktion d. Uterus wichtig f. Differentialdiagn. zw. 8. u. 10. Mon

Palpation.

1. Haut: Fettreichtum

2.) Bauchdecken (im 8. Monat noch straff, im 10. Monat schlaffer)

3.) Grösse des Uterus.



4.) Dicke der Wand, ob Kindsteile fühlbar.

5.) Lage des Kindes.

6.) Viel Fruchtwasser wenn Kindst. nicht fühlbar od. Fluktuation. —

7.) Erhärtg d. Uterus b. Berührg deutet auf 10. Monat.

9) Auskultation wo Rücken des Kindes zw. Spina ant. sup. – Nabel = Doppelschlag, ungefähr 2 × so schnell als Radialpuls d. Mutter. –

Uterusgeräusch entsteht in geschlang. Art. d. Uter. Rand. auch b. Uterusmyom.

Nabelschnurgeräusch (off Zeichen beginnender Asphyxie.

Kindsbewegungen (wie Schall b. leichtem Schlag y Ohr)

10.) Beckenmessung.

11.) Leibesumfang – 8. Monat 85. 90 cm, 10. M = 100

gr. Beckenumfang 89 – 90 cm

Basler Kantonsrat will Abortus freigeben.

Stähl: Geburtshilfl. Operationslehre:

Jahresber. f. forensische Medizin.

Entzündl. Adnextumor, rasches Wa

— femoraldruck

Bei Osteomalazie häufig Schnabelform des Beckens. Starke Abbiegung des Kreuzbeins, Verbiegung d. Tubera ischii.

Nabelschnurvorfall.

bei lebendem Kind. – Reposition.
Therapie: Wendung! [hier ↑ mit Blase / 3 H. gepr
Bei verlangsamten Herztönen des Kindes nach
Wendung etwas mit Extraktion warten.

Nach Schwangerschaftsunterbrechung 40° Fieber
später Temp. seit 3 W. fast normal.

Adnextumoren

(Pyosalpinx)
Operation erst bis Temp.
normal, da häufig Eiter b. Operation
in Bauchhöhle fließt. Man soll
warten bis Eiter steril. Auch oft Verwachs
mit Darm – Gefahr d. Öffnung einer
Fistel. –

Schwangerenuntersuchung
(Fortsetzung)

Beckenmessung

Bauchmass im VIII. Monat 85-90 cm
" " X. " 100 "

Umfang des Beckens über Spinae ant. sup. zur Symphyse und hinten herum. Wenn dieses Mass kleiner ist als 89-90 = enges Be

Andere Masse

Spinae - 26
Cristae 28½

5. L.W.- Symphyse: Conj. ext. 20
Trochanteren 27

Innerlich Diagon.

Beckenumfang 90
(Nabel) Bauchumfang 85

Inspektion der äusseren Genitalien — wichtig für Gerichtsarzt.
Einrisse ins Hymen

hinten

Nach d. Geburt reisst Hymen vollständig bis zur Basis ein; dann schrumpfen die Lappen. Dann mit intakt. Fremdkörper Hymen spricht gegen Geburt. carunculae

Gutseitiges Ödem der Labien (wegen Ulcus auf d. Innenseite) weist oft auf Go. + Ly hin. —

Zum Anschluss an Beschreibung äusserer Genitalien untersuchen.

Innere Untersuchung

1.) Desinfektion. Bei Sublimat Seife erst gut abspülen. —

Befund des Einganges:

Damm schlaff oder straff. Geschwüre oder nicht.

Vagina Stenosen + Strikturen sind möglich nach Ulcerationen oder angeborene Gefühl von sandartförmigen Prominenzen = Schwellung des Papillarkörpers der Vaginalschleimhaut.

Besonders bei Gonorrhoe. Dann etwas vom Sekret auf Objektträger streichen: Vaginitis granulosa. (Crédé!) Wegen Gefahr des Ascendierens der Go bei Öffnung des inn. Muttermundes möglichst wenig bei Geburt untersuchen, sonst Colpitis granulosa. Es gibt auch eine Colpa-hyperplasia cystica, wo Luft in Bläschen liegt, v. gasbildenden Bakterien erzeugt.

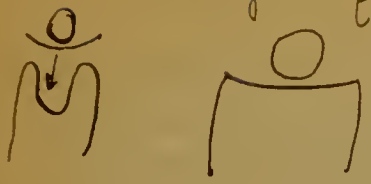
Vaginalportion. Lage, Grösse, Gestalt. Bei Hängebauch in Führungslinie oder weit nach hinten.

Pilzförmige lappenartige Beschaffenheit

Erstgeschwängerte Mehrgebärende.

Am Ende der Gravidität tritt Kopf ins Becken ein 4 Vaginalpartie wird dadurch verkürzt vom 8. Monat an.

Am Ende ganz verstrichen.



bei Erstgebärenden.

Bei Mehrgebärenden hat Vaginalportion eine Querspalte, die sogar offen stehen kann. Bei Erstgeb. nie runden Grübchen.

Weitere Untersuchung:

feststellen welcher Teil des Kindes nach vorn liegt, im vorderen Scheidengew. Kopf kaum, wenn man ihn stark mobilisieren, oder er läßt sich leicht zurückschieben oder er steckt fest. —

Formen des Krebses.

1) Kankroide Papillargeschwulst (Plattenepithelca
vaginale Erkrankg —
Wachstumstendenz nac
unten (Scheidengewölbe

II.

I.

2.)

3.) Ca v. Portio d. Cervix ausgehend.

Armvorfall

vorn besond. bedeutungsvoll – bleibt
liegen pr. Kopf & vord. Beckenrand,

Bei Zwillingsschwangerschaften
oft Eklampsie, bei Geburt
Wehenschwäche, ungünst. Lagen.

Barrietomie 1867 in Zürich, Arzt & Lord
Kiberle Strassburg in 70er Jahren fast
einziger Barrietomist in Europa.

Chemische Methodik

für Ärzte

Von

Prof. Carl Oppenheimer

Dr. phil. et med. in Berlin

Zweite Auflage

Neubearbeitet von

Dr. W. Glikin

Berlin-Pankow

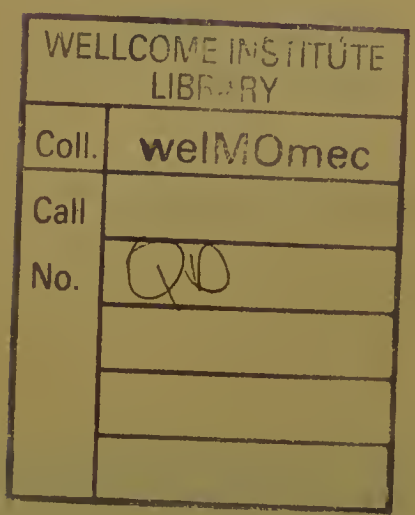
Mit 6 Abbildungen

Leipzig 1912

Verlag von Georg Thieme

14803374

Copyright by Georg Thieme 1912



Druck von C. Grumbach in Leipzig.

Vorwort der ersten Auflage.

Dieses Werkchen ist kein Lehrbuch, sondern eine Anleitung zum praktischen Arbeiten.

Daraus ergeben sich folgende Besonderheiten:

Zunächst hat der Verfasser es in den meisten Fällen sich versagt, auch der medizinisch-semiotischen Bedeutung der dargestellten Methoden gerecht zu werden, sondern sich darauf beschränkt, die Methoden selbst, vom rein praktischen Standpunkt aus, darzustellen. Des ferneren hat er sich für berechtigt gehalten, nicht alle wichtigen und brauchbaren Methoden zu besprechen, wie es die Aufgabe eines Lehrbuchs ist, sondern eine oder mehrere herauszugreifen, die ihm am sichersten und bequemsten erschienen. Es liegt also in der Fortlassung einer Methode keinerlei Kritik. Dagegen habe ich mich bemüht, die Methoden, die ich bespreche, so genau zu beschreiben, daß auch ein nicht sehr Geübter direkt darnach arbeiten kann. Das Büchlein soll also seinen Platz auf dem Laboratoriumstische haben.

Das Publikum, an das ich mich wende, ist der praktische Arzt, der ohne spezielle chemische Ausbildung, doch ein Interesse daran hat, auch mal eine klinisch-chemische Untersuchung auszuführen, die über das Niveau einer Eiweiß- oder Zuckerprobe im Harn hinausgeht. Ich habe überall darauf Rücksicht genommen. mit möglichst einfachen Mitteln zu arbeiten, so daß jeder praktische Arzt sich mit relativ geringem Aufwand an Geld und Platz eine Stätte und Material für die hier beschriebenen Arbeiten schaffen kann. Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich prinzipiell alle Methoden ausgeschaltet, die besonderer kostspieliger Apparate bedürfen, also vor allem alle gewichtsanalytischen Methoden, sowie alle spektroskopischen

und gasanalytischen. Das Polarimeter habe ich ganz kurz erwähnt. Von quantitativen Methoden habe ich also ausschließlich maßanalytische gewählt.

Der Stoff umfaßt nur die Methoden, welche sich mit dem Vorkommen und der Bestimmung von Körpern befassen, die nachgewiesenes diagnostisches Interesse besitzen. Aus diesem Grunde fehlt z. B. der Nachweis von Xanthinkörpern und Gallensäuren im Harn u. a. m., so daß sich also der Umfang des Materials durchaus nicht mit dem Gebiet physiologisch-chemischen Arbeitens deckt, das auch rein wissenschaftliche Fragen berührt.

Ich bin mir wohl bewußt, daß es schwer, fast unmöglich ist, diese mir gezogene Grenze zu fixieren und ich hoffe, daß mir Gelegenheit geboten werden wird, auf ausgesprochene Wünsche meiner Leser späterhin Rücksicht nehmen zu können. Immerhin, hoffe ich, wird dies Büchlein dem praktischen Arzte viel Nutzen stiften können.

Erlangen im Mai 1899.

Der Verfasser.

Vorwort der zweiten Auflage.

In dem Plan des kleinen Werkes und seiner Anlage ist nichts Wesentliches geändert worden. Nur war es selbstverständlich nötig, an mehreren Stellen ältere Methoden durch moderne zu ersetzen und einiges hinzuzufügen. Auf meine Bitte hat sich Herr Dr. Glikin dieser Arbeit unterzogen, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank ausspreche.

Berlin-Grunewald, März 1912.

Karl Oppenheimer.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil.

Allgemeine Arbeitsmethoden:

Allgemeines, Signatur, Kochen, Auflösen, Umkristallisieren, Eindampfen, Filtrieren, Veraschen 1

Maßanalyse: Prinzip, Indikatoren, Methoden, Normallösungen, Ausführung der Methode 6

Spezieller Teil.

A. Allgemeine Methoden 12

I. Qualitative Analyse 12

Nachweis von

Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor . . . 13

Eisen, Kalzium, Chlor, Jod 14

II. Quantitative Analyse 14

Organveraschungen 14

a) mit Soda und Salpeter, b) mit chlorsaurem Kali und Salzsäure 15

Kjeldahlbestimmung 16

B. Spezielle Untersuchungen 19

Der Harn. Normaler Harn 19

Spezifisches Gewicht, Trübungen 20

a) Untersuchung normaler Harnbestandteile 22

1. Gesamtstickstoff 23

2. Ammoniak 23

3. Harnstoff 25

4. Harnsäure 26

5. Chloride 27

6. Phosphate 29

7. Aromatische Substanzen: Indigoblau 30

Phenol, Kresol 31

b) Untersuchung anomaler Bestandteile des Harnes . 32

1. Eiweißkörper:

α) Qualitativer Nachweiß des Eiweißes . . . 32

β) Quantitative Bestimmung des Eiweißes . . 35

2. Blut und Blutfarbstoff 36

3. Gallenfarbstoffe 37

Gmelinsche Probe 37

Hupperts Reaktion 37

Reaktion von Hammarsten 38

Probe von Kathrein 38

Ehrlichsche Probe 38

4. Harnfarbstoffe. Urobilin 38

Seite

5. Kohlehydrate: Traubenzucker 39
   a) Qualitativer Nachweis:
      Trommersche Probe 39
      Böttger-Nylandersche Probe 40
      Alménsche Wismutprobe 40
      Phenylhydrazinprobe 40
      Neumannsche Modifikation 40
      Rubner-Penzoldtsche Probe (Gärungsprobe) . 40
   β) Quantitative Bestimmung 41
      Titration mit Fehlingscher Lösung 41
      Titration mit Knappscher Lösung 42
      Methode nach Pavy-Kumagawa-Suto-Kinoshita 43
      Titrationsmethode nach Bang 44
         Erforderliche Lösungen 44
         Ausführung der Bestimmung 44
      Gärung 46
      Lohnsteins Präzisions-Gärungssaccharimeter . 47
      Polarisation 47
      Harnpentose 48
      d-Fruktose (Fruchtzucker) 48
      Milchzucker 49
6. Glukuronsäuren 49
7. Azeton 49
   Légalsche Probe 49
   Licbensche Jodoformprobe 50
   Gunningsche Modifikation 50
   Quecksilberoxydprobe 50
   Denigès-Oppenheimersche Probe 50
8. Azetessigsäure 51
   Reaktion von Gerhardt 51
   Jaksche Methode 51
   Reaktion von Arnold und Lipliawsky 51
   β-Oxybuttersäure 52
9. Melanin, Alkapton 52
10. Schwefelwasserstoff 53
11. Ehrlichsche Diazoreaktionen 53
12. Fett (Chylurie und Lipurie) 53
13. Cystin 54
14. Leucin und Tyrosin 54
15. Harnsedimente 55
   Harnsäure. Urate. Kalziumoxalat. Kalziumkarbonat 55
   Phosphate 55
      Neutrales Kalziumphosphat 55
      Saures Kalziumphosphat 56
      Ammoniummagnesiumphosphat 56
c) Nachweis von Medikamenten und Giften im Harne . 56

Seite

Der Magensaft und das Erbrochene 58
Salzsäure 58
1. Bestimmung der Gesamtazidität 59
2. Bestimmung der Azidität der freien Säuren . . . 61
a) Nachweis der freien Salzsäure mittels
Kongopapier 61
Methylviolett 61
Tropaeolin 00 61
Phlorogluzin-Vanilin 61
b) Bestimmung der an organische Säuren gebundenen Salzsäure 62
3. Bestimmung der Gesamtsalzsäure 62
Methode von Mörner und Sjöqwist 62
Methode von Lüttke 63
4. Bestimmung der Gesamtsäure 65
Flüchtige Fettsäuren 66
Nachweis von Milchsäure 67
Uffelmannsche Probe 67
Boassche Probe 67
Eiweißstoffe und Kohlehydrate 68
Azeton, Schwefelwasserstoff 69
Pepsin 69
Reaktion von Jacoby 69
Fuldsche Methode 70
Nachweis von Labenzym 71
Blut im Mageninhalt 71
Untersuchung auf Gifte 72
Phosphorvergiftung 73
Prüfung auf Alkaloide und ähnliche Stoffe 74
Chemische Untersuchung des Blutes 79
Nachweis von pathologischen Substanzen im Blut . . . 79
Harnsäurebestimmung nach Jaksch 79
Fäzes: Stickstoff, Pepton 80
Gallensäuren, Fett, Gallenfarbstoff 81
Sekrete, Transsudate usw. 81
Speichel: Diastatisches Ferment 81
Proteinstoffe, Sputum, Eiweiß, Fettsäuren 82
Untersuchung der Milch 82
Wasserzusatz, Eiweiß, Milchzucker, Fett 83
Fettgehalt der Milch in Gewichtsprozenten nach dem spez. Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° nach Soxhlet . 84
Trinkwasser: Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak . 86
Verzeichnis und Darstellung der nötigen Reagentien . . 86
Lösungen zur Maßanalyse 89
Reagentien für spezielle Zwecke 89
Nötige Utensilien 92

Allgemeiner Teil.

Allgemeine Arbeitsmethoden.

Wenn wir hier einige praktische Winke für das Arbeiten im chemischen Laboratorium geben wollen, so wird das vielen als überflüssig erscheinen. Freilich sind alle die Dinge, die wir hier besprechen wollen, für den Geübten Selbstverständlichkeiten. Wir berühren hier Fehlerquellen, die er instinktiv vermeidet. Wenn man aber oft Zeuge gewesen ist, wie diese Fehler alle doch gemacht werden, wenn man anderseits bedenkt, wie oft mühselige Arbeit durch einen kleinen Verstoß gegen diese Arbeitsregeln zuschanden gemacht wird, wenn man ferner in Betracht zieht, daß sich dieses Büchlein im wesentlichen an weniger Geübte wenden soll, so wird der Hinweis auf solche technische Kleinigkeiten als nützlich empfunden werden.

Der Hauptgrundsatz allen chemischen Arbeitens ist Sauberkeit und Exaktheit; schon an dem Platze eines Arbeiters kann man sich einen Maßstab für seine chemische Leistungsfähigkeit bilden. Der Arbeitstisch, der natürlich an einem hellen Platze stehen muß, ist am besten mit einer Glasplatte bedeckt. Für feinere, namentlich quantitative Arbeiten ist das Bedecken mit reinem Filtrierpapier sehr empfehlenswert, das außer der großen Sauberkeit noch den Vorteil gewährt, daß man neben den Gefäßen und Apparaten, die man darauf stellt, auf der Grundlage Bezeichnungen und Notizen anbringen kann, um die sonst unentbehrliche Signatur des Gefäßes zu vermeiden. Das genaue

Bezeichnen jedes Gefäßes ist unbedingtes Erfordernis; es gibt nichts Ärgerlicheres für einen Chemiker, als plötzlich irgendwo einen Kolben oder ein Becherglas mit Inhalt, vielleicht sogar mit den schönsten Kristallen aufzufinden und sich nicht mehr zu erinnern, was da eigentlich drin sei.

Wer sich von vornherein daran gewöhnt, möglichst sauber und quantitativ zu arbeiten, wird manche schwierige Methode bald spielend beherrschen, die andern, die bei den einfachen Reaktionen gepfuscht haben, nie gelingen wird. Die Hauptprinzipien dieses exakten Arbeitens sind:

Man arbeite stets mit ganzen, sauberen, zweckmäßig geformten und dem Inhalte an Ausdehnung angepaßten Gefäßen. Man vermeide jeden Verlust an Material durch Überlaufen, Vorbeischütten beim Umgießen aus einem Gefäß in ein anderes und vermeide im übrigen alle die zahllosen Schnitzer, die man beim Eindampfen, Filtrieren, Trocknen usw. machen kann, und auf die wir unten zurückkommen werden.

Welch eine einfache Methode ist es, eine Flüssigkeit zu erwärmen, zu kochen. Und doch! Wie viele geplatzte Reagenzgläser und Kolben legen Zeugnis ab von der Möglichkeit, selbst hierbei zu pfuschen.

Ein Glasgefäß, das der Hitze ausgesetzt werden soll, muß außen trocken sein, sonst springt es sicher. Man tut immer gut, den Kolben oder das Becherglas erst einige Male über der Flamme zu schwenken, ehe man das Gefäß auf das Drahtnetz stellt. Ohne Drahtnetz sollte man Glasgefäße überhaupt nicht erhitzen; namentlich Stehkolben haben eine unangenehme Neigung, mitten im Sieden ihres Inhalts plötzlich zu springen. Oft störend ist der sogenannte „Siedeverzug“. Eine Flüssigkeit gelangt trotz langen Erhitzens nicht zum Sieden. Plötzlich gibt es einen heftigen Ruck, die Flüssigkeit fängt mit einer explosionsartigen Heftigkeit an zu sieden und häufig spritzt ein Teil heraus oder der Kolben springt.

Durch häufiges Umschütteln, ev. durch Zusatz von etwas Talkum oder Glasstückchen, ist dieser Übelstand zu vermeiden. Sehr oft passiert dieses Herauskochen bei Reagenzgläsern, wenn man sie am unteren Ende erwärmt. Dann bildet sich in der untersten Flüssigkeitsschicht ein hoher Druck aus, der die über ihr stehende Säule heraustreibt. Man erwärme also Reagenzgläser in der Mitte der Flüssigkeit. Besonders leicht springen Glasgefäße, wenn an ihrem Boden ein fester Körper sich befindet, wenn man z. B. etwas auflösen will. Stellt man einen Kolben so direkt über die Flamme, so wird er fast sicher springen. Noch mehr wie sonst ist hier ein vorsichtiges Anwärmen unter Umschütteln am Platze.

Will man einen Körper in einer Flüssigkeit lösen und ihn daraus wieder in reinerem Zustande erhalten, also umkristallisieren, so löse man ihn in möglichst wenig heißem Wasser, d. h. man setze während des Siedens so lange kleine Mengen Wasser zu, bis er gelöst ist, filtriere durch ein gutlaufendes Filter und lasse erkalten. schnell, wenn man den Körper nur rein, langsam, wenn man ihn schön kristallisiert erhalten will. Will man aus einer Lösung einen Stoff durch eine Flüssigkeit, in der er schwer löslich ist, fällen, z. B. aus Alkohol durch Wasser, so setze man zu der gesättigten Lösung so viel Wasser, daß eine Trübung entsteht, erhitze nochmals zum Sieden, filtriere und lasse erkalten.

Das Eindampfen (Abdampfen, Einengen) soll in der Regel im Wasserbad geschehen; das Kochen über freiem Feuer ist im allgemeinen zu verwerfen. Es bilden sich dabei Krusten am Rand, die, der Hitze ausgesetzt, sich zersetzen und Störungen hervorrufen. Bei quantitativen Arbeiten ist das Wasserbad absolut indiziert, die Flüssigkeit darf gar nicht zum Sieden kommen, da durch Spritzen usw. Verluste entstehen. Das Eindampfen geschieht in flachen Porzellanschalen, um eine große Oberfläche darzubieten. Bei feineren

Arbeiten müssen die Schalen mit einem großen Trichter überstülpt sein, um das Hineinstauben zu vermeiden. Will man große Flüssigkeitsmengen zu einem geringen Volumen eindampfen, so tut man gut, die letzte Phase in einer kleineren Schale vor sich gehen zu lassen. Leichtflüchtige Substanzen kocht man am Rückflußkühler. Will man sie destillieren, so wird der Kühler schräg gestellt, so daß das Wasser unten ein- und oben ausfließt. Man destilliert am besten aus einem Kolben mit durchbohrtem Stopfen und nicht zu hohem, rechtwinklig gebogenem Glasrohr. Äther destilliert man am sichersten aus einem heißen Wasserbad ohne Flamme; sonst mit langem Kühler, Absperrung der Flamme durch ein Bret oder dergleichen, nie über freiem Feuer!

Das Filtrieren ist eine schwere Kunst. Ein gutziehendes Filter zu machen, will gelernt sein. Nur so viel sei hier gesagt: Man mache das Filter so groß, daß sein Rand von dem Trichterrand um 1—2 cm überragt wird.

Natürlich muß es glattgeschnitten und scharf gefaltet sein. Dann lege man es in den Trichter, gieße destilliertes Wasser hinein — selbstverständlich nur, wenn man wäßrige Flüssigkeiten filtriert —, und presse es allseitig fest an. Die zu filtrierende Flüssigkeit gieße man stets an einem Glasstab entlang, sonst läuft immer etwas daneben. Wenn man aus Schale oder Becherglas ausgießt, bestreicht man den Rand mit etwas Fett, um das Vorbeilaufen zu verhindern. Handelt es sich nur um Verwertung des Filtrats, so kann man mit Vorteil ein Faltenfilter benutzen. Hat man einen Niederschlag aufs Filter zu bringen, so lasse man ihn sich zunächst absetzen, gieße dann den größten Teil der Flüssigkeit hindurch, schüttle nachher den Rest kräftig um und suche nun den Niederschlag quantitativ herauszubringen. Dies geschieht mit Hilfe der Spritzflasche, indem man den Niederschlag von den Wänden herunter und aus dem Gefäß herausspült, ev.

mit Hilfe eines Gummiplättchens am Glasstab oder einer Federpose, von der man nur die feine Spitze hat stehen lassen. Dann wäscht man den Niederschlag auf dem Filter aus, indem man ihn mit der Spritzflasche vom Rande hinunter möglichst tief in den Grund des Filters hineinzuspülen sucht. Dann spült man noch den Glasstab ab und läßt das Filter abtropfen. Darauf bedeckt man es mit einer Papierkappe und stellt es in den Trockenschrank von 100° C. Die Papierkappe wird aus nassem Filtrierpapier bereitet, das sich sehr leicht an den Filterrand adaptiert. Natürlich wird diese Kappe vorher signiert.

Für quantitative Arbeiten benutzt man das sog. aschefreie Filtrierpapier, das einen bekannten minimalen Aschengehalt besitzt. Die Niederschläge werden dann mit diesem Papier verbrannt. Man bringt das völlig getrocknete Filter, daß man über dem Niederschlag gefaltet hat, in ein Porzellantiegelchen, setzt eine Flamme darunter und entzündet das Filter. Dann nimmt man die Flamme weg und beginnt erst mit dem Glühen, wenn das Filter verbrannt ist. Die Veraschung ist beendigt, wenn keine Kohle mehr im Tiegel ist. War das Filter feucht, so dauert das manchmal sehr lange.

Wenn man glühen will, so muß man darauf achten, daß der Tiegel von der Spitze des Bunsenbrenners getroffen wird, nicht vom zentralen Kegel, dessen Temperatur gering ist. Hat dies bei Porzellantiegeln schon manchmal durch Ablagerung von Kohle außen Fehler zur Folge, so ist es bei Platingefäßen noch viel mehr der Fall, da Platin von diesem Reduktionskegel angegriffen wird.

Wägen und Titrieren.

Das α und ω einer guten Analyse ist eine richtige Bestimmung der verwandten Menge und des Endresultats. Man unterscheidet gewichtsanalytische und maßanalytische Methoden. Die gewichtsanalytischen

Methoden erfordern eine analytische Wage und sind deshalb im allgemeinen für klinische Zwecke wenig geeignet.

Titriermethoden, die Maßanalyse.

Hier wird die Wägung der Substanzen dadurch umgangen, daß man Lösungen von bestimmtem Prozentgehalt verwendet, von denen also jeder Kubikzentimeter einen bekannten Gehalt an fester Substanz in Grammen enthält. Das Prinzip der Maßanalyse ist folgendes: Wenn man feststellen will, wieviel von einer Substanz in einer gegebenen Flüssigkeit vorhanden ist, so setzt man von einer anderen Lösung, die bekannte Mengen einer den gesuchten Körper chemisch bindenden Substanz enthält, so viel zu, bis eine Neutralisation eingetreten ist. Da man die Menge des zugesetzten Reagens kennt, anderseits aus der Formel des Vorgangs leicht finden kann, wieviel des gesuchten Körpers eben diese Menge binden kann, so ergibt eine einfache Rechnung die Quantität des gesuchten Körpers.

Ein Beispiel: Wir haben Salzsäure in Lösung. Nun setzen wir so lange eine bekannte Kaliumhydratlösung zu, bis die Salzsäure gebunden ist. Aus der Formel

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

ergibt sich, daß 36,5 Teile Salzsäure 55 Teile Kalihydrat brauchen, um neutralisiert zu werden. Haben wir also z. B. 11 ccm einer 1%igen KOH-Lösung, also 11 cg KOH verbraucht, entsteht die Proportion für gesuchte Salzsäure

$$55 : 36 = 0{,}11 : x.$$

Die Methode hat natürlich zur Voraussetzung, daß es gelingt, den Punkt der gegenseitigen Absättigung des zugesetzten und des gesuchten Stoffes, den Umschlagspunkt genau zu bestimmen. Dazu dienen die „Indikator“flüssigkeiten, welche durch Farbenreaktionen anzeigen, welcher von beiden zugesetzten Stoffen

das Übergewicht hat. In unserem oben gewählten Beispiel verwenden wir mit Vorteil als Indikator das Phenolphtalein[1]), das auf Anwesenheit von Säure farblos, auf Anwesenheit von Alkali intensiv rot reagiert. Andere Indikatoren für diesen Fall sind z. B. Lackmustinktur, Methylorange, Rosolsäure, Kongorot usw., die alle charakteristische Farbreaktionen zeigen:

Lackmus, Säure rot, Alkali blau;
Methylorange[2]), Säure gelb, Alkali rotorange;
Rosolsäure[3]), Säure gelblich, Alkali rotviolett;
Kongorot, Säure blau, Alkali weinrot.

Wenn wir also in der zu untersuchenden Flüssigkeit eine Säure haben und jetzt 2—3 Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleinlösung zusetzen, so bleibt die Lösung farblos. Wir setzen nun soviel Lauge zu, bis die Flüssigkeit eine schwach rosenrote Farbe annimmt. Dann ist die Reaktion eben alkalisch geworden, der Umschlagspunkt erreicht, die Titration vollendet. Bei richtiger Einstellung muß dann ein Tropfen Säure wieder den Umschlag in farblos bewirken.

Diese Form der Maßanalyse, bei der man also Säuren durch bekannte Mengen einer Base und vice versa bestimmt, nennt man Alkalimetrie resp. Azidimetrie. Die Basen sind meist Kali und Natron, häufig auch Ammoniak; die Säuren Salzsäure, Schwefelsäure, manchmal Oxalsäure. Eine zweite, auch für klinische Zwecke vielverwandte Art der Maßanalyse ist die quantitative Ausfällung einer Substanz durch bekannte Mengen einer anderen. Wenn man z. B. Salzsäure, frei oder in ihren Salzen, bestimmen will, so

---

[1]) Kondensationsprodukt von Phenol und Phthalsäureanhydrid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{matrix} > O$$

[2]) Dimethylamidoazobenzolsulfosaures Natrium.

$$\begin{matrix} C_6H_4 - N = N - C_6H_4SO_3Na. \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

[3]) Trioxytriphenylmethan.

titriert man sie mit Silbernitratlösung und verwendet als Indikator Kaliumchromat. Das Silbernitrat bindet zunächst die Salzsäure zu unlöslichem Chlorsilber, das als weißer Niederschlag ausfällt. Ist die Salzsäure so entfernt, so ergibt der erste Tropfen überschüssiges Silbernitrat einen rot gefärbten Niederschlag von Silberchromat.

Andere Methoden sind die Jodometrie und die Permanganatmethode. Freies Jod, auch in Jodkaliumlösung, gibt mit geringen Mengen Stärke eine Blaufärbung. Titriert man nun diese Jodlösung mit einer Lösung von Natriumthiosulfat oder Natriumarsenitlösung, so wird das Jod an diese gebunden. Sobald nun alles Jod verschwunden ist, verschwindet damit auch die Blaufärbung.

Permanganatlösung endlich, die auch in sehr verdünntem Zustande noch deutlich rot ist, wird durch Oxalsäure reduziert und entfärbt, so daß man sie gegenseitig ohne Indikator titrieren kann.

Eine große Bequemlichkeit für alle titrimetrischen Methoden ist dadurch geschaffen worden, daß man alle zur Maßanalyse gebrauchten Lösungen dadurch in die denkbar einfachsten Beziehungen gesetzt hat, daß man die sogenannten Normallösungen verwendet. Als Grundeinheit ist diejenige Lösung gewählt, welche gerade eine dem Molekulargewicht des Natriumhydroxyds entsprechende Anzahl von Grammen im Liter enthält. Das Natriumhydroxyd NaOH hat das Molekulargewicht $23 + 16 + 1 = 40$; die Normalnatronlauge enthält also 40 g Ätznatron im Liter. Alle übrigen Lösungen enthalten nun diejenigen Mengen, welche einem Molekül Ätznatron äquivalent sind, im Liter also

Normalkalilauge (KOH) = 56 g
Normalammoniak (NH_3) = 17 g
Normalsalzsäure (HCl) = 36,5 g.

Schwefelsäure und Oxalsäure reagieren mit 2 Molekülen Ätznatron, da sie zweibasisch sind, bei ihnen

enthält also die Normallösung das halbe Molekulargewicht in g, also

$$\text{Schwefelsäure } (H_2SO_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$$

$$\text{Oxalsäure } \left(\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O\right) = \frac{126}{2} = 63 \text{ g}.$$

Ebenso ist Ätzbaryt der doppelten Menge Natriumhydroxyd äquivalent, also enthält

$$\text{Normalbarytlösung } (Ba(OH)_2) = \frac{154}{2} = 77 \text{ g}.$$

Die übrigen Äquivalente beziehen sich nun wieder auf die ursprüngliche Normallösung, so enthält nach der Gleichung

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

die Normalsilbernitratlösung das Molekulargewicht $AgNO_3 = 170$ g; Permanganatlösung wird nach einer komplizierteren Gleichung eingestellt, sie enthält:

Normalpermanganat 31,6 g im Liter. Jodlösung und Natriumthiosulfat sind nur aufeinander eingestellt, sie enthalten je ein Äquivalent:

Jodlösung ein Atom Jod = 127 g,
Thiosulfat ein Molekül = 248 g[1]).

Meist verwendet man nicht die Normallösungen selbst zum Titrieren, sondern ihre zehnfache Verdünnung, die $^1/_{10}$ Normallösung.

Der große Vorteil dieser Normallösungen ist die einfache Relation, in der sie miteinander stehen. Von den aufeinander eingestellten Normallösungen entspricht je 1 ccm der einen genau einem Kubikzentimeter der anderen, da sie ja gleiche Äquivalente enthalten. Wenn man also 1 ccm Normalsäure mit 1 ccm Normallauge mischt, so verbinden sich beide ohne Rest zu neutralem Salz. Dies ermöglicht zweierlei:

[1]) $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$.

1. Ein genaueres Einstellen des Umschlagpunktes. Gesetzt, man hat eine unbekannte Menge Salzsäure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titriert, ist aber nicht sicher, nur gerade genau so viel NaOH zugesetzt zu haben, als dem notwendigen Minimum entspricht, so hat man es leicht in der Hand, durch Zusatz von 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure die Mischung wieder sauer zu machen und zum zweitenmal zu titrieren. War die erste Ablesung richtig, so mußte bis zum zweiten Umschlag ebenfalls genau 1 ccm NaOH verbraucht werden, ebensoviel, als man HCl zugesetzt hatte.

2. Kann man häufig nicht den gesuchten Körper selbst titrieren, wie z. B. Ammoniak bei der Kjeldahlanalyse (s. d.); dann leitet man das zu bestimmende NH_3 in eine bekannte, überschüssige Quantität $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure (erste Phase) und titriert den Überschuß an Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurück (zweite Phase). Diejenigen Mengen H_2SO_4, die sich nicht mehr an Natronlauge binden lassen, waren schon in der ersten Phase an Ammoniak gebunden; es entspricht also jeder Kubikzentimeter schon gebundener Schwefelsäure einem Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normalammoniaklösung, woraus leicht die gesuchte Menge NH_3 folgt. Ähnliche indirekte Titrationsmethoden werden vielfach angewendet.

Führt man nun eine solche quantitative Maßanalyse aus, so sind folgende Kautelen zu beachten.

Das wichtigste Instrument ist die Bürette, ein ziemlich weites, sehr genau in $^1/_{10}$ ccm kalibriertes Glasrohr, das am unteren Ende entweder durch einen Glashahn oder besser durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn geschlossen wird. Die Bürette wird erst sorgfältig gereinigt, dann mit destilliertem Wasser und schließlich mit einigen Kubikzentimeter der in sie zu bringenden Flüssigkeit ausgespült, um das Wasser, daß die Maßflüssigkeit verdünnen würde, zu entfernen, dann bis über den Nullstrich gefüllt, die Luft unterhalb des Hahnes resp. im Gummischlauch herausgelassen und

genau, und zwar mit dem unteren Meniskus auf 0 eingestellt. (Undurchsichtige Lösungen mit dem oberen Meniskus.) Dann bringt man die zu titrierende Substanz in einen Erlenmeyerkolben, spült die Wände des Kolbens gründlich mit destilliertem Wasser ab und titriert nun mit Vorsicht, bis der Umschlagspunkt erreicht ist. Am besten macht man zunächst eine annähernde Bestimmung, um zu wissen, wieviel man etwa von der Titerflüssigkeit braucht. Die Bürette wird mit einem umgekehrt aufgesetzten Reagensglas bedeckt gehalten. Die Titrationsmethoden lassen bei exakter Ausführung an Bequemlichkeit und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Spezieller Teil.

A. Allgemeine Methoden.

I. Qualitative Analyse.

Kohlenstoff.

Um den Nachweis zu führen, daß ein chemischer Körper Kohlenstoff enthält, bringt man ein Körnchen davon auf ein Stückchen Platinblech und erhitzt es langsam über der Flamme. Wenn die Substanz Kohlenstoff enthält, färbt sie sich, meist unter Entwicklung stark riechender Dämpfe, schwarz. Bei weiterem heftigerem Glühen verglimmt die Kohle, vollständig, wenn die Substanz keine unvergasbaren anorganischen Stoffe enthielt, unter Hinterlassung von Asche, wenn sie Salze enthielt.

Stickstoff.

Man erhitze ein Körnchen Substanz im Reagenzglas mit einem Stückchen Kalium oder Natrium zum Glühen, wobei ein Cyanmetall entsteht, und tauche das Glas in ein mit etwas Wasser beschicktes weiteres Reagenzglas, so daß es springt; filtriere den Inhalt, dessen Reaktion stark alkalisch sein muß (sonst füge man einige Tropfen Kalilauge zu), koche mit einer Lösung von Eisenvitriol, füge einen Tropfen Eisenchlorid zu und säure mit Salzsäure an. Ein blauer Niederschlag beweist Stickstoff. (Lassaignesche Probe.)

Der chemische Vorgang ist folgender: Beim Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanz mit Kalium bildet sich Cyankalium KCN; dies gibt mit $FeSO_4$

gelbes Blutlaugensalz $K_2Fe(CN)_6$; dieses mit Eisenchlorid und Salzsäure Berliner Blau.

Man kann auch das entstandene Cyanmetall durch Erhitzen mit Schwefel in Rhodanmetall überführen und dieses durch blutrote Färbung beim Versetzen mit Eisenchlorid nachweisen.

Schwefel.

Man schmilzt mit Kalium, filtriert die gelöste Schmelze;

1. ein blankes Silberstück wird schwarz darin: Bildung von Schwefelsilber;

2. ein Tropfen einer 5 %igen Nitroprussidnatriumlösung färbt die Lösung violett.

Oder:

Man schmilzt auf dem Deckel eines Platintiegels mit einem Gemisch von Soda und Salpeter oder Quecksilberoxyd und Soda; löst die Schmelze in verdünnter Salzsäure und setzt Chlorbaryumlösung zu; ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an.

Kocht man mit alkalischer Bleioxydlösung, so entsteht in Gegenwart von Schwefel braunes Schwefelblei.

Phosphor.

Die wie oben angefertigte Schmelze wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, einige Kubikzentimeter einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung hinzugefügt, bis nahe zum Sieden erhitzt und mit ebensoviel einer Lösung von molybdänsaurem Ammon versetzt, ein entstehender gelber Niederschlag beweist Phosphorsäure.

Erhitzt man die Substanz mit Magnesiumpulver und feuchtet die gebildete Schmelze an, so tritt Phosphorwasserstoff auf.

Sonstige Aschenbestandteile.

In der mit Soda und Salpeter gefertigten Schmelze lassen sich nun nach den Regeln der anorganischen

Analyse die einzelnen Elemente nachweisen, mit Ausnahme natürlich von Kalium und Natrium, die ja in der Schmelze zugesetzt sind. Die wichtigsten sind:

Eisen. Die Lösung der Schmelze gibt mit Rhodankaliumlösung blutrote Färbung.

Kalzium. Die Schmelze in verdünnter Essigsäure gelöst, etwas Oxalsäure zugesetzt, gibt weiße Fällung von Kalziumoxalat.

Chlor. Die Schmelze in verdünnter Salpetersäure gelöst, gibt mit Silbernitrat weißen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Chlorsilber.

Jod. Man schmilzt die Substanz mit wenig Ätznatron und etwas Wasser im Silbertiegel, oder allenfalls auf dem Platinblech, setzt nach dem Verkohlen einige Krystalle Salpeter zu, löst die Schmelze in Wasser, setzt nach dem Erkalten einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu und schüttelt das freigewordene Jod mit Chloroform aus, das dadurch tief violett gefärbt wird. (Baumann.)

II. Quantitative Analyse.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, mit denen der Chemiker quantitativ einerseits die Metalle usw., nach den Regeln der anorganischen Analyse in der Asche, anderweit Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Schwefel nach denen der organischen Elementaranalyse in dem physiologischen Material direkt bestimmt, würde über den Rahmen dieses Büchleins hinausgehen und kein klinisches Interesse beanspruchen. Nur zwei Methoden interessieren uns hier, nämlich die Anfertigung der Aschen und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, die eminente klinische Bedeutung besitzt.

Die Anfertigung der Aschen beruht auf dem Prinzip der Zerstörung der organischen Substanz. Ist diese erfolgt, so ist das Übrigbleibende ein einfaches anorga-

nisches Material, das nach den Regeln der quantitativen Analyse verarbeitet wird.

Zur Zerstörung der organischen Substanz gibt es zwei Methoden; die trockene Aufschließung mit Soda und Salpeter zu gleichen Teilen im Platintiegel und die nasse Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Der Aufschluß wird so ausgeführt, daß man die abgewogene und möglichst fein verteilte Substanz mit etwa der fünffachen Menge des Soda-Salpetergemisches in einem gewogenen Platin- oder Silbertiegel vorsichtig zerreibt, langsam zum Schmelzen erhitzt und schließlich stark glüht, bis die Schmelze keine Kohlenpartikelchen mehr enthält. Dann wird die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und untersucht.

Die andere Methode beruht auf der zerstörenden Wirkung des aus chlorsaurem Kali und Salzsäure entwickelten Chlors. Man bringt die möglichst zerkleinerte Substanz in eine Porzellanschale, die man leer und mit der Substanz gewogen hat, erwärmt mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade, setzt dann mehrfach geringe Mengen reinen chlorsauren Kalis zu, dampft stark ein, nimmt wieder mit Wasser und Salzsäure auf, setzt von neuem Kali chloricum zu und wiederholt dies solange, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbte Fetzen enthält, und beim Eindampfen zur Trockne nicht mehr braun oder gar schwarz wird; dann nimmt man nochmals mit Wasser und Salzsäure auf, um das letzte chlorsaure Kali zu zersetzen und so das Chlor zu entfernen und dampft von neuem zur Trockne ein. Dann ist die Veraschung fertig. Man löst nun in heißem Wasser und untersucht, nach dem Filtrieren und sorgfältigem Auswaschen des Rückstandes, das Filtrat nach den Regeln der anorganischen Analyse.

Wir kommen nun zu einer der wichtigsten klinisch-chemischen Methoden, der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Die Kjeldahlbestimmung

beruht darauf, daß der in einer Substanz vorhandene Stickstoff in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt wird. Der Chemismus dieser Methode ist nicht völlig aufgeklärt, desto sicherer ist die praktische Seite der Methode ausgearbeitet worden, so daß wir jetzt mit ihr bei richtiger Ausführung überraschend genaue Resultate erzielen.

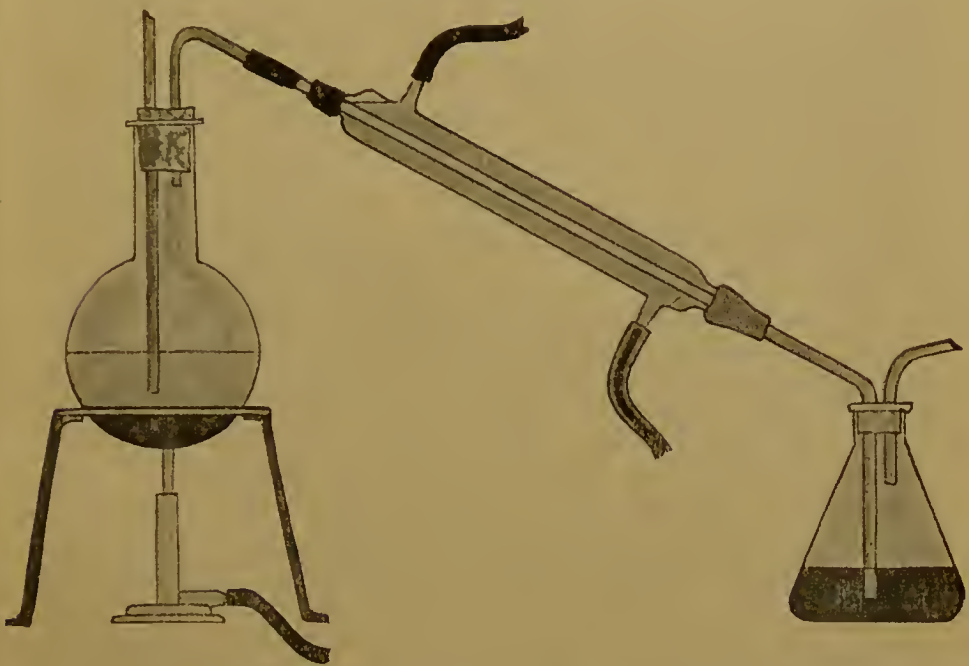
Das Prinzip ist folgendes:

Die abgewogene oder gemessene organische Substanz wird mit konzentrierter Schwefelsäure und einem sauerstoffübertragenden Mittel, wie metallisches Quecksilber, metallisches Kupfer oder bei leicht aufschließbaren Substanzen, wie z. B. Harn, auch Kupfersulfatlösung, so lange erhitzt, bis sie völlig verbrannt resp. oxydiert, d. h. wasserklar geworden ist. Der Stickstoff ist dann in schwefelsaures Ammon übergeführt. Dies wird durch Kalilauge zerlegt, das Ammoniak überdestilliert, in einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuß mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge zurücktitriert.

Die Methode ist nicht mit Vorteil anwendbar bei Nitro-, Diazo- und einigen anderen Körpern, ferner bei Pyridin- und Chinolinderivaten. Wir beschränken uns jetzt auf die Durchführung der Methode zu klinischen Zwecken.

Ein bestimmtes Quantum der zu untersuchenden Substanz wird in einen starken, schwer schmelzbaren Kaliglasrundkolben, sogen. Kjeldahlkolben, gebracht, 10—20 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure (je nachdem die Substanz leichter oder schwerer sich oxydiert) und etwas von den obengenannten Sauerstoffüberträgern zugesetzt. Dieses Gemisch wird auf dem Drahtnetz unter dem Abzuge so lange vorsichtig erhitzt, bis die erst sich abscheidenden Kohlenmassen völlig verbrannt sind und das Produkt sich als eine farblose oder schwach grün gefärbte, klare Flüssigkeit

repräsentiert. Nun läßt man erkalten und setzt **ganz vorsichtig** unter Kühlung mit Wasser destilliertes Wasser zu, bis das Gemisch genügend verdünnt ist (etwa die zwanzigfache Menge), und bringt es nun quantitativ in einen Literkolben, indem man wiederholt mit destilliertem Wasser aus einer Spritzflasche nachwäscht. Der Literkolben darf nicht viel über ein Drittel gefüllt sein. Nun setzt man 1—2 Zinkspiralen zu, die das Stoßen beim Kochen vorzüglich verhindern,



einige Kristalle Natriumthiosulfat oder 20—25 ccm Kaliumsulfidlösung (40 g im Liter) zur Ausfällung des Quecksilbers resp. Kupfers, dann 40 g resp. 80 g 33 %ige reine Kalilauge und destilliert.

Der dazugehörige Apparat, der natürlich vor dem Zusatz von Kalilauge völlig gebrauchsfertig sein muß (da sofort beim Zusatz von KOH die Ammoniakentwicklung beginnt), besteht aus einem auf den Kolben luftdicht schließenden durchbohrten Kautschukstopfen, der mit einem Liebigschen Kühler[1]) verbunden ist.

[1]) Bei einiger Übung kann man den Kühler entbehren.

Am anderen Ende des Kühlers ist die Vorlage. Die Vorlage ist beschickt mit 50 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure und etwa der doppelten Menge destilliertem Wasser. Sie setzt sich zusammen aus einem Erlenmeyerkolben mit doppelt durchbohrten Stopfen, durch den hindurch ein Rohr mit dem Kühler in Verbindung steht, und bis fast auf den Boden des Kolbens reicht, während das zweite nur den Durchtritt der Luft gestattet.

Die Destillation dauert 25—30 Minuten. Die Kalilauge zersetzt das Ammoniumsulfat, macht das Ammoniak frei, das nun übergetrieben wird und sich mit der Normalschwefelsäure in der Vorlage verbindet.

Das Ende des Prozesses wird dadurch nachgewiesen, daß man das Rohr am Kühler lüftet und mit einem Stückchen feuchten roten Lackmuspapiers die Reaktion prüft. Ist diese neutral, so geht kein Ammoniak mehr über, der Prozeß ist beendigt.

Vor allem muß man sich davor hüten, daß nicht die Flüssigkeit im Kolben aufkocht und Flüssigkeitspartikelchen in die Vorlage übergespritzt werden. Ein Tropfen Kalilauge in den Kühler — und die Analyse ist wertlos.

Ist die Destillation beendet, so nimmt man erst die Vorlage ab und dreht dann die Flamme aus, da sonst Gefahr vorhanden ist, daß die Flüssigkeit zurücksteigt.

Man spült nun das Rohr der Vorlage sorgfältig mit destilliertem Wasser ab, setzt dann 3—4 Tropfen Rosolsäure oder Kongorot zu und titriert mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge oder Kalilauge. Die Differenz zwischen der angewendeten und der überschüssigen Schwefelsäure entspricht dem Gehalt an Ammoniak. Verbraucht man beim Titrieren z. B. 35 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, so sind $50 - 35 = 15$ ccm $^1/_{10}$ Normalsäure vorher schon an Ammoniak gebunden gewesen. Nun entspricht jedem Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Säure

0,0014 g Stickstoff oder
0,0017 g Ammoniak

(14 = Atomgewicht des Stickstoffs, 17 = Molekulargewicht des Ammoniaks NH_3; entspricht einem Liter Normalsäure oder 10 Liter $^1/_{10}$ Normalsäure).

Daraus läßt sich also der Stickstoffgehalt leicht berechnen.

B. Spezielle Untersuchungen.

Der Harn.

Die chemische Untersuchung des Harnes richtet sich entweder auf normale oder auf pathologische Bestandteile; außerdem kommt noch in Frage das spezifische Gewicht, die Farbe, der Geruch und die Reaktion des Harns.

Ein gesunder Mann scheidet gewöhnlich in 24 Stunden 1500—2000 ccm Harn aus, eine Frau 1000 bis 1500 ccm und ein Kind entsprechend weniger. Im gesunden Zustande hängt die Menge des Harns von der Flüssigkeitszufuhr ab. Im pathologischen Zustande tritt bald eine Polyurie ein, wie bei Diabetes mellitus, bei Schrumpfniere, Hysterie und Neurasthenie, bald eine Oligurie (Verminderung), wie im Fieber, bei Nephritis, Scharlach, Herzfehlern usw.; bei sehr schweren Nierenstörungen kommt es zur Anurie (Aufhören der Harnsekretion), wie bei Urämie, bei vielen Vergiftungen usw.

Die Bestimmung der Harnmenge geschieht mittels eines Meßzylinders, in den man, da der Harn sehr leicht zersetzlich ist, ein paar Kubikzentimeter Chloroform oder Toluol, oder noch besser etwas fein pulverisierten Thymols bringt. Diese Körper haben die Eigenschaft, den Harn und ähnliche Sekrete längere Zeit zu konservieren.

Normaler Harn ist von mehr oder minder gesättigt gelber Farbe, die von dem Urochrom, sowie von Spuren von Urobilin, Hämatoporphyrin, Uroerythrin, Indikan usw. herrührt. Die Farbe des Harns, mit

Ausnahme des wasserhellen diabetischen Harnes, hängt im allgemeinen von dem spezifischen Gewichte ab: je höher dieses ist, um so dunkler erscheint der Harn.

Der normale Harn gibt beim Schütteln einen fast rein weißen Schaum, hat einen schwachen, nicht unangenehmen, heuartigen, nach manchen Autoren bouillonähnlichen Geruch und saure Reaktion. Die Reaktion des Harns hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Nahrung ab. Fleischfresser sondern in der Regel einen sauren, Pflanzenfresser einen neutralen oder alkalischen Harn ab. Diese prüft man in bekannter Weise mit blauem Lackmuspapier, das sich in Berührung mit der sauren Flüssigkeit rötet.

Das spezifische Gewicht des normalen Harnes eines Mannes schwankt zwischen 1,017 und 1,022, der weibliche Harn zeigt einen geringeren Wert, und bei Neugeborenen ist das spezifische Gewicht 1,007—1,005. Das spezifische Gewicht des Harnes hängt ab von dem Verhältnis der abgesonderten Wassermenge zu der Menge der festen Harnbestandteile, hauptsächlich des Harnstoffes und Kochsalzes. Die Menge der im Harne enthaltenen festen Bestandteile beträgt in $1^1/_2$ Liter Harn etwa 60 g. Multipliziert man die beiden letzten Dezimalen des spezifischen Gewichtes der 24stündigen Harnmenge mit dem Haeserschen Koeffizient 2,33, so erhält man die Menge der festen Bestandteile pro Liter Harn. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts geschieht am besten mittels des Urometers.

Ein normaler Harn muß im frischen Zustande klar und durchsichtig sein. Nach kurzem Stehen bildet sich auch im normalen Harn eine leichte, wolkenförmige Trübung, die man als Nubecula bezeichnet und die sich allmählich über die ganze Flüssigkeit ausbreitet, wobei sich nach und nach ein Sediment bildet. Diese Trübung ist von keiner weiteren Bedeutung. Eine Trübung des Harnes bei saurer Reaktion deutet auf die Gegenwart pathologischer Substanzen, wie

Eiter, Blut, Sperma aus der Harnröhre oder dem Vas deferens, oder den Nieren inkl. dem Nierenbecken und dem Ureter; bei Erkrankungen der Blase pflegt der Harn häufig neutral oder alkalisch zu reagieren. Das Sediment besteht aus verschiedenen Formelementen und aus oxalsauren, harnsauren und phosphorsauren Salzen.

Aus sauren Harnen fällt Harnsäure in Form von feinen, meist gelb bis ziegelrot gefärbten Niederschlägen, die in Wasser, auch in heißem schwer löslich sind, sich dagegen leicht in Kalilauge lösen. Die harnsauren Salze (Urate) sind in heißem Wasser etwas leichter löslich und lassen sich dadurch erkennen. Die Harnsäure wird im Sediment mittels der Murexidprobe nachgewiesen, die darin besteht, daß man ein Körnchen des Sediments mit Salpetersäure auf einem Porzellandeckel bis zur Trockne erhitzt und mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, wobei sich eine prächtige Rotfärbung zeigt.

Aus neutralen Harnen fällt unter Umständen oxalsaurer Kalk, der in heißem Wasser und in verdünnter Essigsäure unlöslich ist, leicht löslich dagegen in Salzsäure.

Die aus alkalischen Harnen ausfallenden phosphorsauren Ammoniakmagnesia und phosphorsaurer Kalk sind in Essigsäure löslich.

Bei der Prüfung eines trüben Harnes beachte man folgende Merkmale:

Wird ein trüber Harn beim Erwärmen im Reagenzglase vollständig klar, so sind harnsaure Salze zugegen. Verschwindet die Trübung aber nur teilweise, so muß man auf eine Beimengung anderer Verbindungen schließen. Wird dagegen die Trübung noch stärker und tritt auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure Klärung ein, so deutet dies auf die Anwesenheit von bedeutenden Phosphatmengen, und bei gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung auch auf die Gegenwart von Karbonaten. Klärt sich der Harn

auf Zusatz von Essigsäure nicht und tritt beim Versetzen mit Salzsäure klare Lösung ein, so liegt oxalsaurer Kalk vor.

Bleibt jedoch der Harn unverändert trübe, so füge man zu einer anderen Harnprobe etwas Kalilauge hinzu, wobei 1. Klärung eintreten kann, falls kristallinische Harnsäure anwesend ist, 2. sich ein gelatinöses, beim Erwärmen zusammenballendes Gerinnsel bilden kann, wenn man mit Eiter zu tun hat. Beim starken Erhitzen des so mit Kalilauge versetzten Harnes färben sich die dabei ausgeschiedenen Phosphate beim Erkalten rot, wenn Blutfarbstoff vorhanden ist.

Verhalten des normalen Harnes gegen Reagenzien:

Versetzt man Harn mit Mineralsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit Harnsäurekristalle aus.

Alkalien rufen eine Trübung hervor, die von der Ausscheidung der Erdphosphate herrührt.

Auf Zusatz von Bariumchlorid fällt die Schwefelsäure der Sulfate und die Phosphorsäure der Phosphate aus.

Silbernitrat fällt aus mit Salpetersäure angesäuertem Harn Chlorsilber, aus nicht angesäuertem Silberphosphat.

Bleiazetat fällt die Chloride, Sulfate, Phosphate und Urate des Bleies.

Eisenchlorid fällt aus dem mit Natriumnitrat versetzten kochenden Harn die Phosphorsäure aus.

Versetzt man Harn mit Ammoniumoxalat, so scheidet sich Kalziumoxalat aus.

Merkurinitrat bildet mit dem Harnstoff des schwefelsäure- und phosphorsäurefreien Harnes einen weißen Niederschlag.

Absoluter Alkohol ruft eine Trübung hervor, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

a) Untersuchung normaler Bestandteile des Harnes.

Normale Harnbestandteile, deren Untersuchung resp. Bestimmung von klinischem Interesse sein kann, insofern als entweder ihre Vermehrung oder Verminderung diagnostische Schlüsse gestatten oder aber Rückschlüsse auf Veränderungen des Stoffwechselhaushaltes ermöglichen, sind: Gesamtstickstoff, Ammoniak,

Harnstoff, Chlor, Schwefelsäure, gepaarte Schwefelsäuren (speziell Phenol- und Indoxylschwefelsäure).

Obzwar ferner bis jetzt die quantitative Bestimmung der Harnsäure keine gesicherte klinische Bedeutung hat, wollen wir sie der Wichtigkeit des Objektes wegen kurz besprechen.

1. Gesamtstickstoff.

Den Gesamtstickstoff bestimmt man nach dem Kjeldahlschen Verfahren (s. o.), indem man, je nach der Konzentration des Harnes, 5 oder 10 ccm in einem Kjeldahlkolben, mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, vom spezifischen Gewichte 1,84 übergießt, einen Tropfen metallischen Quecksilbers resp. einige Tropfen Kupfersulfatlösung hinzufügt und auf dem Drahtnetz zuerst mit kleiner und dann mit voller Flamme so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit wasserklar resp. hellgrün (bei Kupfersulfat) geworden ist, wobei der Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird; dieser wird von den Säuren gebunden.

2. Ammoniak.

Um Ammoniak nachzuweisen, versetzt man den Harn in einem Kolben mit Kalkmilch, befestigt an dem Stopfen einen Streifen roten Lackmuspapiers und verschließt den Kolben — bei Gegenwart von Ammoniak wird das Lackmuspapier blau gefärbt.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks geschieht am besten nach der Methode von Schlösing.

Der dazu nötige Apparat besteht aus einer flachen Glasschale, in der auf einem gläsernen Dreifuß eine kleine Porzellanschale steht. Das Ganze steht

auf einer Glasplatte und ist mit einer auf dieser ruhenden, luftdicht schließenden Glasglocke bedeckt. In die kleine Porzellanschale bringt man nun 50 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure oder $^1/_{10}$ Normaloxalsäure, in die Glasschale darunter 50 ccm des zu untersuchenden Harnes. Hierauf versetzt man rasch den Harn mit 30 ccm Kalkmilch (eine Aufschwemmung von Kalziumhydroxyd $Ca(OH)_2$ in Wasser), schließt schnell die Glocke und läßt nun 3—4 Tage ruhig stehen. Die Kalkmilch macht aus den im Harne enthaltenen Ammoniumsalzen das Ammoniak frei, das dann von der Schwefelsäure absorbiert wird. Nach dreitägigem Stehen nimmt man die Porzellanschale heraus und titriert ihren Inhalt mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. Auf diese Weise findet man leicht, wieviel Kubikzentimeter Schwefelsäure nötig waren, um das Ammoniak zu binden. Hat man z. B. 27 ccm NaOH nötig, um die Schwefelsäure zu neutralisieren, so waren $50 - 27 = 23$ ccm schon an Ammoniak gebunden. Nun entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure 0,0014 g Stickstoff oder 0,0017 g Ammoniak (NH_3). Man braucht also nur die gefundene Schwefelsäurezahl mit diesen Konstanten zu multiplizieren, um den Stickstoff- resp. Ammoniakgehalt des Harnes zu finden. Der Ammoniakgehalt des normalen Harnes beträgt ungefähr 0,08—0,1 %.

Die von Malfatti vorgeschlagene Methode hat vor der eben beschriebenen den Vorzug, daß sie in wenigen Minuten ausgeführt wird, und den Nachteil, daß die Werte etwas unsicher sind, aber sie bietet die Möglichkeit, sich in kurzer Zeit zu vergewissern, ob die Ammoniakmenge eines Harnes die Norm bedeutend überschreitet.

Der zu untersuchende Harn wird zuerst auf seine Azidität durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Normallauge unter Zufügung von einigen Tropfen Phenolphtalein als Indikator geprüft, dann mit 3 ccm Formalin versetzt (das vorher mit einigen Tropfen Lauge neutralisiert wird), wobei die zuerst eingetretene Rotfärbung ver-

schwindet. Nun titriert man weiter, bis die ursprüngliche Färbung wieder eingetreten ist. Die nach dem Formalinzusatz verbrauchten Kubikzentimeter Lauge geben die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normalammoniak.

3. Harnstoff.

Bestimmung nach Folin. Die Methode besteht darin, daß man 5 ccm Harn mit 1,5 g gepulverten Bariumhydroxyds versetzt; nachdem dieses unter Umschwenken gelöst worden ist, versetzt man mit 100 ccm eines Gemisches aus 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther, wobei am folgenden Tage ein Niederschlag ausfällt, der mit Alkoholäther ausgewaschen wird. Hierauf wird der Ätheralkohol bei höchstens 55—60° C abdestilliert, die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wird mit 2 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,124 pro 5 ccm Harn versetzt und bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Dieser Rückstand wird nun nach Zusatz von 20 g kristallinischem Magnesiumchlorid und 2 ccm konzentrierter Salzsäure unter Rückflußkühler auf dem Drahtnetze mit kleiner Flamme zwei Stunden im Kochen erhalten. Man verdünnt dann mit Wasser bis zu $^3/_4$—1 Liter, fügt Natronlauge hinzu und destilliert das beim Erhitzen frei werdende Ammoniak in eine mit einer bestimmten Menge titrierter Schwefelsäure gefüllte Vorlage über. Das so erhaltene Destillat wird einige Minuten gekocht, um die Kohlensäure zu vertreiben, abgekühlt und der Überschuß an Säure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurücktitriert.

Wenn es nicht auf sehr genaue Werte ankommt, so ist die Methode von Knop-Hüfner dank ihrer Leichtigkeit und Geschwindigkeit in der Ausführung sehr zu empfehlen. Versetzt man den zu prüfenden Harn mit einer alkalischen Lösung von Natriumhypobromit, so spaltet sich der Harnstoff in Wasser, Kohlensäure und Stickstoff, der in einem besonderen Apparat aufgefangen und gemessen wird.

4. Harnsäure.

Von den vielen zur Bestimmung der Harnsäure vorgeschlagenen Methoden mögen hier nur folgende leicht und bequem ausführbare erwähnt werden:

Man erwärmt 150 ccm einer 24 stündigen gut durchmischten Harnprobe, deren Azidität nicht mehr als 3 ccm Normalsäure entsprechen darf, auf 40 bis 45° C, versetzt mit einer Lösung von 30 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Wasser und läßt etwa eine Stunde stehen. Die trübe Flüssigkeit dekantiert man von dem ausgeschiedenen harnsauren Ammonium durch ein gehärtetes Filter, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn mit zehnprozentiger Ammoniumsulfatlösung aus, bis er chlorfrei ist (d. h. mit salpetersäurehaltiger Silbernitratlösung keinen weißen flockigen Niederschlag mehr gibt). Der so ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Filter in ein- bis zweiprozentiger Natronlauge gelöst und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade so lange ein, bis kein Ammoniak mehr entweicht (rotes Lackmuspapier darf von den Dämpfen nicht blau gefärbt werden) und bestimmt darin den Stickstoff nach Kjeldahl. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure = 0,0042 g Harnsäure.

Nach Folin und Shaffer verfährt man in der Weise, daß man 300 ccm Harn mit 75 ccm einer Lösung versetzt, die im Liter 500 g Ammoniumsulfat, 5 g Uranazetat und 60 ccm 10%iger Essigsäure enthält, wobei ein Niederschlag entsteht, der nach 5 Minuten abfiltriert wird. Hierauf versetzt man je 125 ccm vom Filtrate = 100 cm Harn mit 5 ccm Ammoniak, läßt 24 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Ammoniumsulfat bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Den Niederschlag spült man mit 100 ccm Wasser in einen Kolben über, fügt 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu und titriert bei 60—63° C mit $^1/_{20}$ Normalkaliumpermanganatlösung,

von der 1 ccm 3,75 mg Harnsäure entspricht. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Ammoniumurates addiert man für je 100 ccm Harn eine Korrektur von 3 mg Harnsäure hinzu.

5. Chloride.

Das im Harn enthaltene Chlor ist auf sämtliche in ihm vorkommenden Basen verteilt; die Hauptmenge des Chlors ist aber an Natrium gebunden, und man pflegt deshalb die gefundene Menge des Chlors im Harne in NaCl auszudrücken. Die Menge der Chlorverbindungen für einen gesunden erwachsenen Menschen bei gemischter Kost berechnet man zu 10—15 g NaCl pro 24 Stunden oder zu 8—10 $^0/_{00}$.

Zur Bestimmung der Chloride für klinische Zwecke, wo es sich um relative Werte handelt, dürfte die Mohrsche Titriermethode in den meisten Fällen hinreichen. Sie besteht darin, daß man 10 ccm filtrierten eiweißfreien Harns mit 100 ccm Wasser in einem Kölbchen verdünnt, mit 6—8 Tropfen Salpetersäure ansäuert und mit einigen Tropfen einer konzentrierten Lösung von gelbem Kaliumchromat als Indikator versetzt. Hierauf läßt man aus einer Bürette unter beständigem Umschütteln $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eine rotgelbe Farbe angenommen und ein braunroter Niederschlag von Silberchromat sich ausgeschieden hat. Da der Farbenumschlag nicht besonders scharf ist, empfiehlt es sich, zu Ende der Titration die Silberlösung tropfenweise zufließen zu lassen. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung entspricht 0,00355 g Chlor oder 0,00585 g NaCl.

Da durch das Silbernitrat auch organische Harnbestandteile, wie Harnsäure, Purinbasen usw. ausgefällt werden, müssen die Werte für Chlor dadurch etwas zu hoch ausfallen.

Für klinische Zwecke genügt es oft, eine auffallende Armut des Harns an Chloriden zu konstatieren. Dazu setzt man zum Harn im Reagenzglas 2 Tropfen

Salpetersäure und einige Tropfen Silbernitrat. Es entsteht normalerweise ein dicker käsiger Niederschlag, der sich in Ammoniak löst. Bei sehr geringem Chlorgehalt des Harns findet sich oft nur eine leichte Trübung.

Die von Volhard vorgeschlagene Methode ermöglicht eine genauere Bestimmung. Sie beruht darauf, daß man aus dem mit Salpetersäure angesäuertem Harne die Salzsäure mit Silbernitrat im Überschuß ausfällt, filtriert und das überschüssig zugesetzte Silbernitrat mit einer Lösung von Rhodankalium unter Zusatz von Eisenalaun als Indikator zurücktitriert, wobei eine Rotbraunfärbung unter Bildung von Rhodaneisen das Ende der Reaktion zeigt.

Man versetzt in einem mit einer Marke versehenen 100 ccm fassenden Kolben 10 ccm Harn mit 5 ccm chlorfreier Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2, fügt 50 ccm Wasser und 20 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung hinzu, schließt den Kolben mit dem Glasstopfen, schüttelt gut um, spritzt den Stopfen sorgfältig mit destilliertem Wasser ab, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trocknes Filter. 50 ccm des Filtrates werden nun mit 3 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von chlorfreiem Eisenalaun versetzt und der Überschuß an Silbernitrat mit $^1/_{10}$ Normalrhodankaliumlösung zurücktitriert, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit eine Rotfärbung angenommen hat.

Sind für die 50 ccm Filtrat 5 ccm Rhodanlösung verbraucht worden, so würden 100 ccm Filtrat = 10 ccm Harn 10 ccm Rhodan nötig haben. Es sind aber 20 ccm $^n/_{10}$ Silberlösung angewendet worden, so daß zur vollständigen Ausfällung der Chloride in 10 ccm Harn 10 ccm Silberlösung = 0,0585 g NaCl erforderlich waren.

Man löst etwa 19 g Rhodankalium in destilliertem Wasser zum Liter auf.

Den Titer der Rhodankaliumlösung stellt man mit der Silbernitratlösung in folgender Weise fest. 10 ccm der Silbernitratlösung werden mit 5 ccm Salpetersäure und 1—2 ccm der Eisenalaunlösung versetzt und mit Wasser zu 100 ccm verdünnt. Zu diesem Gemisch läßt man nun aus der Bürette Rhodankalium langsam bis zum Eintritt einer nicht verschwindenden Rotfärbung zufließen. 10 ccm der Rhodanlösung müssen 10 ccm der Silberlösung entsprechen; ist die Lösung stärker, so muß sie entsprechend mit Wasser verdünnt werden.

Sind Bromide oder Jodide vorhanden, dampft man eine bestimmte Menge Harn mit dem Gemisch aus Soda und Salpeter bis zur Trockne ein, verascht den Rückstand, löst die Schmelze in Wasser, versetzt die so erhaltene Lösung mit ver-

dünnter Schwefelsäure und etwas Nitrit und schüttelt das so ausgeschiedene Jod oder Brom mit Schwefelkohlenstoff aus. In dem Filtrat bestimmt man nun die Menge der Chloride nach der Volhardschen Methode, während der Gehalt an Bromiden oder Jodiden als Differenz aus der Menge Silbernitratlösung sich berechnen läßt, die zur Titration der Lösung der Schmelze einerseits und des entsprechenden Volumens des ursprünglichen Harnes anderseits verbraucht worden ist.

6. Phosphate.

Die Phosphorsäure kommt im sauren Harn nicht in freiem Zustande vor, sondern an Alkali zu $^2/_3$ und an Erden zu $^1/_3$ gebunden in Form von einfach und zweifach sauren Phosphaten vor.

Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtphosphorsäure eignet sich sehr gut die Titration mit essigsaurem Uranazetat. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß eine warme, freie Essigsäure enthaltende Lösung eines Phosphates auf Zusatz eines Uranoxydsalzes einen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd gibt, der in Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren dagegen löslich ist; aus diesem Grunde fügt man stets bei der Titration Natriumazetat hinzu.

Die zur Titrierung erforderliche Uranlösung, von der 1 ccm 0,005 g P_2O_5 entspricht, wird durch Auflösen von 20,3 g reinem Uranoxyd in reiner Essigsäure und Auffüllen zum Liter bereitet.

Zur Darstellung der Essigsäuremischung löst man 100 g kristallisiertes Natriumazetat und 100 g Eisessig in destilliertem Wasser zum Liter auf. Zu jeder Titrierung nimmt man von dieser Lösung 5 ccm auf 50 ccm Harn.

Man erwärmt 50 ccm enteiweißten Harn und 5 ccm der Essigsäuremischung in einem Becherglase auf dem Wasserbade und titriert die heiße Flüssigkeit mit der Uranlösung unter Benutzung von Ferrozyankalium als Indikator, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit sich mit

einem Tropfen des Indikators rotbraun färbt. Die Endreaktion beruht darauf, daß der erste Tropfen überschüssiger Uranlösung mit Ferrozyankalium eine Braunfärbung gibt, während das gefällte Uranphosphat keine Färbung liefert.

Man kann auch als Indikator Cochenilletinktur benutzen. In diesem Falle läßt man so lange unter Umschütteln und Erwärmen Uranlösung zufließen, bis die rote Farbe in eine grünliche umschlägt. Die Cochenilletinktur wird in der Weise bereitet, daß man 2 g Cochenillekörnchen mit 200 g Wasser und 50 g Alkohol 2 Stunden digerieren läßt und dann filtriert.

7. Aromatische Substanzen.

Der Harn enthält normalerweise die bei der Darmfäulnis entstehenden Phenole und ferner auch Indol. Diese aromatischen Stoffe gehen, eventuell nach vorheriger Oxydation (zu Indoxyl) unter Paarung mit Schwefelsäure als Ätherschwefelsäuren, wie Phenol-, Kresol- und Indoxylschwefelsäure, in den Harn über. Diese Substanzen gewinnen dadurch klinisches Interesse, daß sie bei pathologischen Vorgängen, namentlich bei solchen, bei denen starke Fäulnisprozesse im Darmtraktus vor sich gehen, erheblich vermehrt sind.

Am häufigsten für klinische Zwecke angewendet wird die Indigblaureaktion.

Obwohl Harn sehr selten Indigblau selbst enthält, läßt es sich aus jedem Harn durch Spaltung seiner Muttersubstanz, der Indoxylschwefelsäure, gewinnen, die sich auch in normalen Harnen stets befindet.

Zur Ausführung der Obermayerschen Indigblau-, sogen. Indikanprobe, wird der sauer reagierende oder zuerst mit Essigsäure schwach angesäuerte Harn mit Bleiessig (auf 10 ccm Harn 1 ccm) gefällt, abfiltriert, 20 ccm des Filtrates nach Zusatz von 2—3 ccm Chloroform, mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19), die im Liter 2—4 g Eisenchlorid enthält, versetzt und stark

durchgeschüttelt, wobei sich die Chloroformschicht, je nach dem Indikangehalte, schwächer oder stärker blau färbt.

Der Gehalt der Chloroformlösung an Indigo kann quantitativ auf kolorimetrischen Wege durch Vergleich mit einer Chloroform-Indigolösung von bekanntem Gehalt oder durch Titration des Indigos als Indigosulfosäure mit Kaliumpermanganat nach Eyvin Wang ermittelt werden.

Die quantitative Bestimmung geschieht in derselben Weise wie beim qualitativen Nachweis, mit dem Unterschiede, daß die Extraktion mit Chloroform bis zur Erschöpfung, d. h. bis dieses sich nicht mehr färbt, fortgesetzt wird. Das Chloroformextrakt wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, kräftig umgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Inzwischen stellt man sich eine Lösung von 3 g Kaliumpermanganat in 1 Liter destillierten Wassers her und stellt genau ihren Titer gegen $^1/_{10}$ N. Oxalsäure, kurz vor dem Gebrauch verdünnt man genau 5 ccm dieser Lösung, die sich im Dunkeln aufbewahren läßt, auf genau 200 (aus der Bürette!). Nach 24 Stunden gießt man die Schwefelsäuremischung in 100 g destilliertes Wasser. Es ergibt sich eine schöne blaue Lösung, die mit der Permanganatlösung bis zur Entfärbung titriert wird. Die abgelesene Ziffer von Permanganat wird auf Oxalsäure umgerechnet und ergibt dann, mit 1,04 multipliziert, die gesuchte Menge Indigblau. Entsprach also z. B. ein Kubikzentimeter der Permanganatlösung 4 mg Oxalsäure[1]) also der der 40fach verdünnten 0,2 mg und man liest 15 ccm ab, so hat man

$$15 \times 0{,}0002 \times 1{,}04 = \text{Indigo in g.}$$

Der Prozeß beruht auf einer Oxydation der Indigosulfosäure, die aus Indigo und konzentrierter Schwefelsäure entsteht.

Ergibt die qualitative Probe schon viel Indigo, so nimmt man 50—100, sonst 200 ccm des nach Bleiazetatzusatz filtrierten Harns zur Ausführung der Analyse.

Phenol.

Die Anwesenheit des Phenols beweist man dadurch, daß man den mit 5% Schwefelsäure versetzten Harn destilliert und dem Destillate einige Tropfen

[1]) $^1/_{10}$ Normaloxalsäure enthält in einem Kubikzentimeter 4,5 mg wasserfreie und 6,3 mg kristallwasserhaltige Oxalsäure.

Eisenchloridlösung hinzufügt; bei Gegenwart von Phenol wird eine um so reichlichere Rotfärbung erzeugt, je höher sein Gehalt ist.

Oder man erhitzt den Harn im Reagenzglas mit Salpetersäure zum Kochen (Geruch nach bitteren Mandeln durch o-Nitrophenol), läßt erkalten und fügt Bromwasser hinzu. Es tritt mehr oder weniger starke Trübung oder Niederschlag auf, während eine Kontrollprobe mit normalem Harn höchstens leichte Trübung gibt. Eine zweite Probe macht man nach dem Erhitzen mit Salpetersäure mit Natronlauge alkalisch — orangerote Färbung durch Nitrophenolnatrium.

Nachweis und Bestimmung der drei Kresole erfordert komplizierte Methoden und hat kaum klinisches Interesse.

b) Untersuchung anomaler Bestandteile des Harnes.

1. Eiweißkörper.

Das im pathologischen Harn vorkommende Eiweiß stellt ein Gemenge von Serumalbumin und Serumglobulin dar; außerdem findet man auch Fibrin, Hämoglobin und seine Derivate, Mucin, Albumosen. Die Gesamtmenge beträgt meist weniger als 1%, steigt jedoch bis auf 4%.

α) Qualitativer Nachweis des Eiweißes.

Unter den vielen zum Nachweis von Eiweiß im Harne vorgeschlagenen Reaktionen mögen hier folgende erwähnt sein.

Kochprobe. Der zu prüfende Harn wird zuerst filtriert und muß dann absolut klar sein. Gelingt es nicht, einen Harn durch Filtrieren zu klären, so fügt man eine geringe Menge Magnesia oder Kieselgur hinzu, schüttelt durch und filtriert. Ein stark sauer reagierender Harn wird vor dem Kochen mit Alkali etwas abgestumpft, einen alkalischen Harn macht man neutral oder sehr schwach mit Essigsäure sauer. Man erhitzt nun eine Probe des klar filtrierten Harnes in

einem Reagenzrohre zum Sieden und versetzt mit einigen Tropfen Salpetersäure — entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag, so ist Eiweiß zugegen; bildet sich dagegen keine Trübung, Fällung oder Opaleszenz, so ist kein koagulables Eiweiß vorhanden, der Harn kann aber Albumosen oder Peptone enthalten.

Bei Darreichung von Harzen, z. B. Kopaivabalsam, finden sich Harzsäuren im Urin, die ebenfalls beim Kochen ausfallen. Sie sind im Gegensatz zu Eiweißstoffen in Alkohol und Äther löslich. Bildet sich beim Kochen eines derartigen Harnes ein Niederschlag, der gleichzeitig aus Harzsäuren und Phosphaten besteht, so schüttelt man zuerst mit Äther aus, wobei der Harzniederschlag in Lösung geht, gießt die Ätherschicht ab und setzt dann Salpetersäure zu, damit die Phosphate sich lösen. Entsteht ferner erst beim Erkalten der Kochprobe ein Niederschlag, so kann dieser Harnsäure sein und ist dann nicht flockig und gelb bis braun gefärbt; er kann aber auch aus Albumosen bestehen, dann gibt er die Biuretreaktion.

Hellersche Probe. Schichtet man eine Probe Harn in einem Reagenzglase mittels einer Pipette mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure, indem man die Pipette bis auf den Boden des Reagenzglases eintauchen läßt und vorsichtig den Finger lüftet, so entsteht bei Gegenwart von Eiweiß an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten ein grau-weißer Ring.

Ein über der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten entstehender Ring rührt von mucinähnlicher Substanz oder Harnsäure her; man verdünne solche Harne mit der gleichen resp. der doppelten Menge Wasser, dann kommt der Ring nicht mehr zum Vorschein.

Ferrozyankalium-Essigsäureprobe. Versetzt man 5 ccm Harn mit 4 Tropfen Essigsäure und dann 2 Tropfen 10 %iger Ferrozyankaliumlösung, so bildet sich bei Gegenwart von Eiweiß (ohne Erwärmen!) ein gelblichweißer, feinflockiger Niederschlag oder bei sehr geringen Eiweißmengen eine deutliche Trübung.

Scheidet sich auf Zusatz der Essigsäure Mucin aus, so muß vor dem Zusatz der Ferrozyankaliumlösung abfiltriert werden.

Säuert man die Harnprobe mit Essigsäure an, versetzt dann mit dem doppelten Volumen gesättigter Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösung und erhitzt zum Kochen, so fallen alle Eiweißstoffe, außer den Peptonen aus; Albumosen fallen erst beim Erkalten aus.

Um festzustellen, welcher Art das im Harne mit den oben angegebenen Reaktionen nachgewiesene Eiweiß ist, bedient man sich folgender Reaktionen.

Globulin und Albumin. Um Serumglobulin nachzuweisen, neutralisiert man den Harn, filtriert und sättigt bei Zimmertemperatur mit Magnesiumsulfat in Substanz oder setzt das gleiche Volumen einer gesättigten neutral reagierenden Lösung von Ammoniumsulfat hinzu, wodurch bei Gegenwart von Globulin ein weißer flockiger Niederschlag entsteht. In einem uratreichen Harne ruft Ammoniumsulfat einen Niederschlag von Ammoniumurat hervor, der nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit sich ausscheidet. Die von dem Globulinniederschlage abfiltrierte Lösung erhitzt man zum Sieden unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure, wobei sich Serumalbumin ausscheidet.

Albumosen. Bang weist Albumosen auch in Gegenwart von koagulablem Eiweiß in der Weise nach, daß er die Harnprobe (10 Teile) mit 8 Teilen festen Ammoniumsulfates einige Sekunden kocht, die noch heiße Flüssigkeit etwa 1 Minute zentrifugiert, wobei sich ein Niederschlag ausscheidet, der Albuminstoffe. Albumosen, Harnsäure, Salze, Urobilin enthält. Aus diesem Niederschlage wird das Urobilin durch Zerreiben mit 97 % igem Alkohol ausgezogen, der Rückstand dann mit wenig Wasser aufgeschlemmt, zum Sieden erhitzt, vom koagulierten Eiweiß abfiltriert, und das Filtrat mit Chloroform geschüttelt, um den Rest des Urobilins zu gewinnen. Im Filtrat weist man die Gegenwart der Albumosen nach mittels der Biuretprobe,

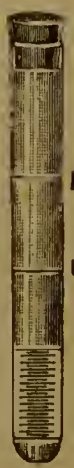
indem man es stark alkalisch macht und mit 10 % iger Kupfersulfatlösung tropfenweise versetzt — der Niederschlag löst sich mit rotvioletter Farbe.

Peptone (Propepton). Nach Salkowski weist man Peptone nach, indem man 500 ccm des zu prüfenden Harnes in einem Becherglas mit 10 ccm Natriumazetatlösung und konzentrierter Eisenchloridlösung bis zur bleibenden Rotfärbung tropfenweise versetzt, mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion abstumpft, erhitzt, bis das Eiweiß sich flockig ausscheidet und nach dem Erkalten filtriert. Ein Zusatz von Essigsäure und Ferrozyankalium darf weder einen grauen (Eiweiß), noch einen blauen (Eisen) Niederschlag hervorrufen. Nun versetzt man die Flüssigkeit mit 10 % konzentrierter Salzsäure, fällt mit Phosphorwolframsäure und erhitzt auf dem Wasserbade. Die klare Flüssigkeit wird von dem harzigen Bodensatz abgegossen, die Masse mit Wasser ausgewaschen, darauf mit ein wenig Wasser und Natronlauge unter Erwärmen gelöst, wobei die grüne Färbung verschwindet. Nach dem Erkalten versetzt man tropfenweise mit 10 % iger Kupfersulfatlösung, wodurch eine violette oder rötliche Farbe (Biuretreaktion) auftritt.

β) Quantitative Bestimmung des Eiweißes.

Eine genaue Bestimmung des Eiweißes ist nur durch Wägung zu erreichen; für klinische Zwecke genügen approximative Bestimmungen.

Annähernde Bestimmung nach Esbach. Diese Methode beruht auf der Fällung des Eiweißes mittels Pikrinsäure und Ablesung des Prozentgehaltes aus der Höhe des Niederschlages in dem bekannten Albuminimeter.



Man füllt das Esbachsche Röhrchen bis zur Marke U mit dem sauer reagierenden resp. mit Essigsäure angesäuerten Harn und setzt bis zur Marke R das Esbachsche Reagens hinzu, schüttelt vorsichtig um und läßt an einem kühlen Ort 24 Stunden stehen. Nun liest man an den Teilstrichen die Menge des ausgeschiedenen Eiweißes in Grammen für 1000 ccm Harn ab.

Das Esbachsche Reagens besteht aus einer Lösung von 10 g Pikrinsäure, 20 g Zitronensäure in 1000 ccm Wasser.

2. Blut und Blutfarbstoff.

Ein bluthaltiger Harn zeichnet sich durch seine eigentümliche rötliche bis braune Färbung aus, die stets mit Trübung verbunden ist.

Auf chemischem Wege weist man das Blut und den Blutfarbstoff im Harne durch folgende Reaktionen nach:

Hellersche Probe. Erhitzt man einen bluthaltigen, neutralen oder schwach sauren Harn zum Sieden, so erhält man stets einen aus Eiweiß und Hämatin bestehenden, mißfarbigen Niederschlag. Setzt man der siedend heißen Probe Natronlauge hinzu, so klärt sich die Flüssigkeit, wird in dünner Schicht grün (Hämatinalkali) und setzt einen roten, bei auffallendem Licht in Grün spielenden Niederschlag ab, der aus Erdphosphaten und Hämatin besteht.

Die Guajakprobe. 5 ccm Harn werden in einem Reagenzglas mit einer Mischung von gleichen Teilen 3 %iger Guajaktinktur und altem Terpentinöl versetzt; diese Mischung darf nicht die geringste Blaufärbung zeigen. Bei Gegenwart von Blut oder Blutfarbstoff tritt an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten erst ein blaugrüner Ring, der allmählich schön blau wird.

Eiterhaltiger Harn kann, auch wenn kein Blut vorhanden ist, mit diesem Reagens eine blaue Farbe geben; in diesem Falle erhält man aber die Färbung ohne Zusatz von Terpentinöl. Versetzt man gekochten eiterhaltigen Harn mit diesem Reagens, so entsteht überhaupt keine Färbung. Verfügt man nicht über altes (peroxydhaltiges) Terpentinöl, so kann man dieses durch frisches Wasserstoffsuperoxyd ersetzen.

Beobachtet man bei der spektroskopischen Prüfung des Harnes die Streifen des Oxyhämoglobins resp. Methämoglobins, so sind Blut resp. Blutfarbstoff zugegen.

Hämatoporphyrin. Man versetzt 50 ccm Harn mit 10 ccm einer 10 %igen Natronlauge, wodurch sich ein aus farbstoffhaltigem Phosphat bestehender Niederschlag ausscheidet, den man dann in 20 ccm

salzsäurehaltigem Alkohol löst und die Lösung mit dem Spektroskop untersucht.

3. Gallenfarbstoffe.

Die im Harn vorkommenden Farbstoffe bestehen aus Bilirubin, Biliverdin und Bilifuscin, von denen sich nur der erste im ikterischen Harne präformiert findet, während die anderen als Chromogene vorkommen, die sich erst beim Stehen des Harnes bilden.

Die Gallenfarbstoffe werden nach folgenden Methoden nachgewiesen:

Gmelinsche Probe. Diese Probe hat sich für klinische Zwecke als die gebräuchlichste erwiesen. Der eiweißfreie oder durch Essigsäure vom Eiweiß befreite Harn wird nach dem Filtrieren sehr langsam und vorsichtig in ein Reagenzglas gegossen, in dem sich 2 ccm reiner, etwas salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure befinden. Es entsteht an der Berührungsfläche ein grüner und an seiner unteren Grenze nach und nach ein blauer, violettroter und gelber Ring, indem das vorhandene Bilirubin allmählich zu Biliverdin oxydiert wird. Nur der smaragdgrüne Ring des letzteren ist für Gallenfarbstoff entscheidend.

Die Modifikation von Rosenbach ist sehr empfindlich und schließt jede Verwechslung mit Indikan oder anderen Farbstoffen aus. Man filtriert eine größere Menge Harn durch ein kleines Filter und betupft nach vollständigem Abtropfen der Flüssigkeit die Innenseite des Filters mit einer etwas salpetrige Säure enthaltenden Salpetersäure mittelst eines Glasstabes — es entwickelt sich um den Salpetersäuretropfen dasselbe Farbenspiel in Form von konzentrischen Ringen, wobei der smaragdgrüne Ring entscheidend ist.

Hupperts Reaktion. Für dunkelgefärbte oder indikanreiche Harne eignet sich am besten diese Reaktion. 10 ccm des zu prüfenden Harnes macht man mit Soda oder Ammoniumkarbonat alkalisch,

versetzt mit Kalkwasser oder Chlorkalziumlösung, wodurch ein die Gallenfarbstoffe enthaltender Niederschlag entsteht. Diesen Niederschlag filtriert man ab, wäscht aus, bringt ihn in eine Porzellanschale mit 10 ccm Alkohol, der in 100 ccm 5 ccm konzentrierte Salzsäure enthält, und erhitzt zum Sieden, wobei grüne oder blaugrüne Färbung auftritt.

Reaktion von Hammarsten. Mischt man 1 Teil des Reagens (1 Teil 25 %iger Salpetersäure und 19 Teile 25 %iger Salzsäure) mit 5 Teilen Alkohol und versetzt diese Flüssigkeit mit einigen Tropfen Harn, so entsteht beim Umschütteln eine schön grüne oder blaugrüne, tagelang bleibende Farbe.

Die Probe von Kathrein (modifiziert von Rosin). Schichtet man auf den zu prüfenden Harn eine 10 %ige alkoholische Jodlösung (Jodtinktur), so entsteht in Gegenwart von Gallenfarbstoff an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein grüner Ring.

Die Ehrlichsche Probe. Zu dem mit dem gleichen Volumen verdünnter Essigsäure versetzten Harn fügt man tropfenweise eine Lösung von Sulfodiazobenzol (diese besteht aus 1 g Sulfanilsäure, 15 ccm Chlorwasserstoffsäure und 0,1 g Natriumnitrit in Wasser zum Liter gelöst) und 10—15 Tropfen Eisessig hinzu — der Harn nimmt bei Anwesenheit von Bilirubin eine prächtige violette Farbe an.

4. Harnfarbstoffe.

Der normale Harn verdankt seine gelbe Farbe mehreren Farbstoffen, darunter und hauptsächlich dem Urochrom. Ferner finden sich meist als regelmäßige Bestandteile in sehr geringen Mengen Hämatoporphyrin, Uroerythrin, Urobilin, Urobilinogen.

Urobilin,

ein Umwandlungsprodukt des Blutfarbstoffes, tritt bei Lebererkrankungen und bei Resorption von Blutungen im Harn auf. Urobilinhaltige Harne sind stets sehr dunkel, häufig fluoreszierend.

Nachweis. Der Harn wird mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Chlorzink, die etwas Ammoniak enthält, geschüttelt und filtriert. Es tritt dann schöne grüne Fluoreszenz ein. Noch schöner erhält man diese, wenn man den Harn erst im Scheidetrichter mit dem halben Volum Amylalkohol schüttelt, den Harn abläßt und nun mit dem amylalkoholischen Auszug die Reaktion vornimmt.

5. Kohlehydrate.

Traubenzucker.

Der zur Prüfung auf Zucker angewandte Harn muß eiweißfrei sein oder durch Koagulation enteiweißt werden.

Von den gebräuchlichsten Methoden zum Nachweis und zu quantitativen Bestimmungen des Zuckers im Harne mögen hier folgende Erwähnung finden.

α) Qualitativer Nachweis.

Die Trommersche Probe. Man versetzt den zu prüfenden Harn mit dem gleichen Volumen Natronlauge und fügt vorsichtig etwas 10 %ige Kupfersulfatlösung hinzu, wobei sich zuerst das Kupferoxydhydrat zu einer schön lazurblau gefärbten Flüssigkeit löst und fährt mit dem weiteren Zusatz von Kupfersulfatlösung fort, bis eine sehr kleine Menge Hydrat ungelöst bleibt. Nun erhitzt man allmählich zum Sieden, so beginnt schon unterhalb der Siedehitze sich gelbes Oxydulhydrat oder rotes Oxydul auszuscheiden.

Empfindlicher ist diese Probe bei Anwendung der Fehlingschen Lösung.

Man füllt je $^1/_2$ ccm der beiden Fehlingschen Lösungen in ein Reagenzglas, verdünnt mit etwa 3 ccm Wasser, fügt 1 ccm Harn hinzu und stellt die Mischung in ein siedendes Wasserbad. Nach 5 Minuten langem Erwärmen scheidet sich bei Anwesenheit von Zucker gelbrotes Kupferoxydul aus.

Böttger-Nylander-Alménsche Probe. Das Böttger-Nylandersche Reagens besteht aus einer Auflösung von 2 g basischem Wismutnitrat, 4 g Seignettesalz (weinsaures Kalium-Natrium) in 100 ccm 8 %iger Natronlauge. Davon nimmt man 1 ccm, verdünnt mit 3 ccm Wasser und setzt 1 ccm Harn hinzu. Dann erhitzt man im Wasserbade eine halbe Stunde lang. Bei Anwesenheit von Zucker tritt Schwarzfärbung (Abscheidung von metallischem Wismut) ein.

Phenylhydrazinprobe (Fischer). Man versetzt 5 ccm Harn in einem Reagenzrohre mit 5 Tropfen reinem Phenylhydrazin und 10 Tropfen Eisessig, mischt gut durch und stellt das Reagenzglas eine Stunde lang in ein kochendes Wasserbad. Nach dem Erkalten untersucht man den Niederschlag, das Phenylglukosazon, unter dem Mikroskop und findet schöne, charakteristische, zu Büscheln und Garben vereinigte Kristallnadeln von zeisiggelber Farbe.

Einfacher und bequemer gestaltet sich die Modifikation dieser Probe von Neumann. Man versetzt 5 ccm Harn mit 2 ccm einer mit essigsaurem Natrium gesättigten 30 %igen Essigsäure, fügt 2 Tropfen reines Phenylhydrazin hinzu und kocht auf 3 ccm ein. Nach dem Erkalten erhält man schöne Kristalle von Phenylglukosazon, selbst bei 0,02 ‰ Zuckergehalt. Neumann verwendet ein besonderes zu diesem Zwecke graduiertes Reagenzglas.

Methode von Rubner-Penzoldt. Man versetzt den zu prüfenden Harn mit einigen Tropfen Bleiessig, wobei ein Niederschlag entsteht, filtriert und fügt tropfenweise so viel Ammoniak, daß sich ein flockiger Niederschlag ausscheidet, der sich beim Erwärmen fast zum Sieden bei Gegenwart von Zucker rosarot färbt.

Gärungsprobe. In einem Gärungsröhrchen wird der filtrierte Harn mit einem Körnchen Hefe versetzt und

im Brutschrank bei 37—40° C 24 Stunden stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Traubenzucker bildet sich oben im Röhrchen eine Schicht von Kohlendioxyd. Zugleich müssen zwei Kontrollversuche angestellt werden. Erstens muß man den Harn ohne Hefe aufstellen, um sich zu überführen, ob nicht der Harn selbst gärende, resp. Kohlendioxyd bildende Mikroorganismen enthält; zweitens mit der Hefe eine 1% ige Traubenzuckerlösung aufstellen, um die Wirksamkeit der Hefe zu prüfen.

β) Quantitative Bestimmung.

Der zu untersuchende Harn muß absolut eiweißfrei sein; sollte aber Eiweiß zugegen sein, so muß es durch Koagulation unter Zusatz von Kochsalz und Essigsäure entfernt werden, wobei man dafür Sorge tragen muß, daß das ursprüngliche Volumen des Harnes wiederhergestellt wird.

Zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Harn bedient man sich gewöhnlich der Titration mit Fehlingscher oder Knappscher Lösung, der Gärung, Polarisation usw.

Titration mit Fehlingscher Lösung. Vor der Titrierung verdünnt man gewöhnlich den eiweißfreien Harn so, daß zur Reduktion von 10 ccm Kupferlösung zwischen 5 und 10 ccm des verdünnten Harnes verbraucht werden, was einem Zuckergehalt von $^1/_2$—1% entspricht. Einen Harn vom spezifischen Gewicht 1,030 verdünnt man gewöhnlich auf das Fünffache, konzentriertere auf das Zehnfache. Man läßt aus einer Bürette 20 ccm des filtrierten Harnes in einen 200 ccm fassenden Meßkolben fließen und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

Die Fehlingsche Lösung besteht aus zwei getrennt zu haltenden Teilen:

1. Man löst 34,65 g wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiertes Kupfersulfat in destilliertem Wasser und füllt dann zum Liter auf.

2. Die Seignettesalzlösung erhält man durch Auf-

lösen von 173 g des Salzes in etwa 300—350 ccm Wasser unter Zusatz von 600 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,12 und Verdünnung mit Wasser zum Liter.

Von diesen beiden Lösungen bringt man mit der Pipette genau je 10 ccm in eine Porzellanschale und verdünnt mit der vierfachen Menge Wasser. Dann erhitzt man zum Sieden und läßt nun aus der direkt über dem Dreifuß befestigten Bürette solange zunächst je 5 ccm Harn zufließen, bis die über dem entstehenden gelbroten Kupferoxydulniederschlag befindliche Flüssigkeit nicht mehr blau erscheint. Man muß indessen nach jeder Probe eine kurze Zeit warten, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, sonst kann man die Farbe nicht erkennen. Ist die Flüssigkeit farblos, so nimmt man mit einem Glasstab einen Tropfen auf einen Tiegeldeckel, setzt einen Tropfen Essigsäure und einen Tropfen 5 %ige Ferrozyankaliumlösung hinzu — ist in der Lösung noch unreduziertes Kupfer vorhanden, so entsteht braunes Ferrozyankupfer. Hat man auf diese Weise die Grenzen des Zuckergehaltes auf 5 ccm bestimmt, so titriert man nun innerhalb dieser 5 ccm genau bis 0,1 ccm.

Man berechnet dann den Zuckergehalt aus dem bekannten Kupfergehalt der Fehlingschen Lösung. Je 20 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen 0,1 g Traubenzucker. Hat man also z. B. 38,2 ccm Harn dazu verbraucht, die 20 ccm zu reduzieren, so enthalten diese 38,2 ccm 0,1 g Traubenzucker, also 100 ccm $\frac{100 \times 0{,}1}{38{,}2}$ g Traubenzucker. Der ursprüngliche, zehnmal verdünnte Harn enthält somit zehnmal soviel.

Titration mit Knappscher Lösung. Das dieser Methode zugrunde liegende Prinzip ist, daß eine alkalische Lösung von Quecksilbercyanid durch Traubenzucker zu metallischem Quecksilber reduziert wird. Die Titerflüssigkeit enthält im Liter 10 g chemisch reines Quecksilbercyanid und 100 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewichte 1,145. 20 ccm dieser Lösung entsprechen 0,050 g Traubenzucker.

Der zu titrierende Harn darf nicht mehr als 1 % Zucker enthalten, es empfiehlt sich also, durch einen Vorversuch den nötigen Verdünnungsgrad festzustellen.

Man bringt in einen Kolben 40 ccm der Knappschen Lösung, verdünnt mit dem 3—4 fachen Volumen Wasser, erhitzt zum Sieden und läßt aus der Bürette den verdünnten Harn allmählich und dann tropfenweise zufließen. Nach jedem Zusatz läßt man $^1/_2$ Minute kochen. Vor der Endreaktion beginnt die Flüssigkeit sich zu klären, und es scheidet sich das Quecksilber mit den Phosphaten ab. Die Endreaktion führt man in der Weise aus, daß man mit einer Kapillare einen Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrierpapier bringt, den feuchten Fleck über rauchender Salzsäure und dann über starkem Schwefelwasserstoff hält, wodurch sich der Fleck bei der Gegenwart von geringsten Mengen Quecksilber gelb färbt. Noch deutlicher tritt die Reaktion ein, wenn man einen Teil der filtrierten Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt.

Methode nach Pavy-Kumagawa-Suto-Kinoshita.

Erforderliche Reagenzien:

a) eine Kupferlösung, die 4,278 g Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) in 1000 ccm enthält;

b) eine ammoniakalisch-alkalische Weinsäurelösung, die in 1000 ccm 21 Kaliumnatriumtartrat, 21 g festes Ätzkali und 300 ccm konzentrierte Ammoniaklösung (D = 0,880) enthält.

Man bringt in einen mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehenen Kolben je 20 ccm von den beiden Lösungen. Die eine Öffnung trägt die Bürette mit der Zuckerlösung, die andere ein gebogenes Glasrohr, dessen Ende in einen mit verdünnter Schwefelsäure beschickten Erlenmeyerkolben taucht. Um eine Reoxydation des Kupferoxyduls zu CuO zu vermeiden, erwärmt man gelinde den Reduktionskolben, bis die Luft ausgetrieben ist, was man an der vollständigen

Absorption der Ammoniakdämpfe in der verdünnten Schwefelsäure erkennen kann. Hierauf läßt man die Zuckerlösung aus der Bürette langsam zufließen und erhält die Lösung im gelinden Kochen, bis die blaugrüne Farbe gerade farblos wird, die Endreaktion ist erreicht.

Durch die erste Titration stellt man den ungefähren Zuckergehalt fest und verdünnt dann die zu ermittelnde Zuckerlösung auf ca. 0,2 %; bei diesem Gehalt liefert die Methode die genauesten Werte. Die 40 ccm der gemischten Titerlösungen entsprechen genau 0,1 g Traubenzucker.

Ist die Endreaktion überschritten, so tritt sofort schwache Gelbfärbung ein. Ein Niederschlag von Kupferoxydul darf unter keinen Umständen ausfallen.

Titrationsmethode nach J. Bang.

Erforderliche Lösungen.

a) Kupferlösung. In eine Lösung von 100 g Kaliumbikarbonat in ca. 1500 ccm destilliertem Wasser bringt man 500 g Kaliumkarbonat und 400 g Rhodankalium, die sich schnell lösen. Zu dieser Lösung fügt man 25 g gereinigtes Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) in etwa 150 ccm heißem destilliertem Wasser nach Abkühlung hinzu, wobei keine nennenswerte Kohlensäureentwicklung stattfinden darf, füllt auf 2000 ccm auf und filtriert nach 24 Stunden. Die Lösung ist 3 Monate haltbar.

b) Hydroxylaminlösung. Man löst 200 g Rhodankalium in etwa 1500 ccm destilliertem Wasser, fügt eine Lösung von 6,55 g Hydroxylaminsulfat in destilliertem Wasser hinzu, füllt auf 2000 ccm auf und bewahrt die Lösung in einem dunklen Raume.

Ausführung der Bestimmung.

10 ccm der zu untersuchenden Zuckerlösung werden in einem 200 ccm fassenden Glaskolben mit 50 ccm der Kupferlösung versetzt, auf dem Drahtnetze zum Sieden erhitzt, im Sieden genau 3 Minuten erhalten,

rasch bis auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit der Hydroxylaminlösung auf farblos titriert. Aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Hydroxylaminlösung wird der Zucker nach folgender von Bang zusammengestellten Tabelle berechnet.

Verbrauchte ccm Hydroxylaminlösung sind äquivalent	mg Zucker	Verbrauchte ccm Hydroxylaminlösung sind äquivalent	mg Zucker	Verbrauchte ccm Hydroxylaminlösung sind äquivalent	mg Zucker
0,75	60,0	17,0	33,9	33,5	14,9
1,0	59,4	17,5	33,3	34,0	14,4
1,5	58,4	18,0	32,6	34,5	13,9
2,0	57,3	18,5	32,0	35,0	13,4
2,5	56,2	19,0	31,4	35,5	12,9
3,0	55,0	19,5	30,8	36,0	12,4
3,5	54,3	20,0	30,2	36,5	11,9
4.0	53,4	20,5	29,6	37,0	11,4
4,5	52,6	21,0	29,0	37,5	10,9
5,0	51,6	21,5	28,3	38,0	10,4
5,5	50,7	22,0	27,7	38,5	9,9
6.0	49,8	22,5	27,1	39,0	9,4
6,5	48,9	23,0	26,5	39,5	9,0
7,0	48,0	23,5	25,8	40,0	8,5
7,5	47,2	24,0	25,2	40,5	8,1
8.0	46,3	24,5	24,6	41,0	7,6
8,5	45.5	25,0	24,1	41,5	7,2
9,0	44,7	25,5	23,5	42,0	6,7
9,5	44.0	26,0	22,9	42,5	6,3
10.0	43,3	26,5	22,3	43,0	5,8
10,5	42,5	27,0	21,8	43,5	5,4
11,0	41,8	27,5	21,2	44,0	4,9
11,5	41,1	28,0	20,7	44,5	4,5
12,0	40,4	28,5	20,1	45,0	4,1
12.5	39,7	29,0	19,6	45,5	3,7
13,0	39,0	29,5	19,1	46,0	3,3
13,5	38,3	30,0	18,6	46,5	2,9
14,0	37,7	30,5	18,0	47,0	2,5
14,5	37,1	31,0	17,5	47,5	2,1
15,0	36,4	31,5	17,0	48,0	1,7
15,5	35,8	32,0	16,5	48,5	1,3
16,0	35,1	32,5	15,9	49,0	0,9
16,5	34,5	33,0	15,4	—	—

Da die angewendeten 50 ccm Kupferlösung 0,06 g Zucker entsprechen, dürfen die anzuwendenden 10 ccm Harn nicht mehr als diese Menge enthalten, d. h. der Harn muß etwa 0,5 % ig sein. Bei stärkerem Zuckergehalte muß man den Harn entsprechend verdünnen.

Für jedes $^1/_{10}$ ccm Hydroxylaminlösung Mehrverbrauch, als in der Tabelle angeführt, wird zwischen 49,0—15,0 ccm 0,1 mg Zucker und zwischen 15,0 bis 1,0 ccm 0,2 mg Zucker von dem entsprechenden Zuckerwerte subtrahiert.

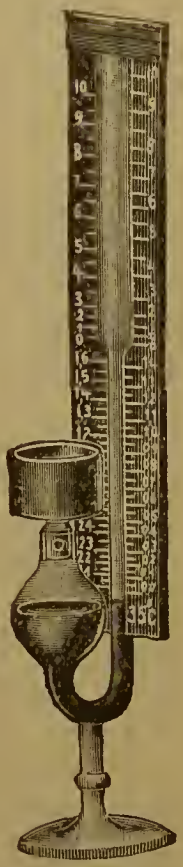
Bestimmung des Zuckers durch Gärung. Bei der Gärung des Zuckers entstehen als Hauptprodukte Kohlensäure und Alkohol; und teils durch das Verschwinden des Zuckers, teils durch die Entstehung des Alkohols nimmt das spezifische Gewicht des Harnes ab. Diese Methode besteht darin, daß man das spezifische Gewicht vor und nach der Gärung bestimmt.

Der zu prüfende Harn muß schwach sauer sein, wird nötigenfalls mit etwas Weinsäurelösung schwach angesäuert. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Harnes muß vor und nach der Gärung bei derselben Temperatur ausgeführt werden. Man bringt in einen Kolben etwa 200 ccm Harn und ein erbsengroßes Stück Preßhefe, die man durch Umschütteln in der Flüssigkeit zerteilt, verschließt den Kolben durch ein mit Wasser gefülltes U-Rohr und läßt die Probe bei Zimmertemperatur oder bei 20—25° C etwa 48 Stunden stehen. Hierauf filtriert man schnell durch ein Faltenfilter und bestimmt nun in dem zuckerfreien Harn das spezifische Gewicht. Eine Abnahme des spezifischen Gewichtes um 0,001 entspricht einem Zuckergehalte von 0,23 %.

Aus der Differenz folgt der Zuckergehalt nach der Formel $x = \frac{D \times 0{,}23}{0{,}001}$, wo x die gesuchte Zuckermenge in Prozenten, D die gefundene Differenz bedeutet.

Lohnsteins Präzisions-Gärungssaccharimeter.

Man füllt die beigegebene Menge Quecksilber vollständig in den Apparat bei beiderseits offenem Rohr. Zur Ausführung der Zuckerbestimmung wird ein Stückchen Preßhefe in einem Schälchen mit dem 2—3 fachen Volumen Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, mittels der dem Apparate beigegebenen mit dem Harn ausgespülten Pipette 0,5 ccm Harn auf die Oberfläche des Quecksilbers in die Kugel K gebracht. Nachdem man die Pipette dreimal mit gewöhnlichem Wasser sorgfältig gereinigt hat, fügt man mit der Pipette 2—4 Tropfen des Hefebreies zu dem Harn hinzu. Man befettet dann den Stöpsel mit dem dem Apparat beigegebenen Dichtungsmittel und setzt ihn auf den Hals der Kugel so, daß beide Löcher aufeinander kommen. Hierauf setzt man die Skala auf das Rohr des Apparates, stellt durch geringes Neigen des Apparates das Quecksilber auf Null und sperrt die äußere Luft durch Drehen des Stöpsels, wodurch die Quecksilbersäule auf dem Nullpunkt bleibt. Nun setzt man vorsichtig das Gewicht G auf den Stöpsel und überläßt den Harn im Apparat der Gärung entweder bei Zimmertemperatur (18—20° C), wobei der Gärungsprozeß, je nach der Zuckermenge, 8—12 Stunden dauert, oder bei 32 bis 38° C im Brutschranke, wo die Gärung in 3 bis 4 Stunden beendet ist. Man erkennt dies daran, daß die Quecksilbersäule in dem langen Schenkel nicht mehr steigt.



Zuckerbestimmung durch Polarisation. Eiweißfreie zuckerhaltige Harne können nach der Filtration direkt polarisiert werden. Ist der Harn auch

nach dem Filtrieren trübe oder sehr gefärbt, so schüttelt man ihn mit gepulvertem Bleiazetat und filtriert. Diese Methode setzt voraus, daß der Harn keine linksdrehenden Substanzen, wie Eiweiß, β-Oxybuttersäure, gepaarte Glukuronsäuren und in seltenen Fällen Cystin enthält. Das Eiweiß entfernt man durch Koagulation und die übrigen identifiziert man nach der Vergärung und darauf folgender Polarisation. β-Oxybuttersäure, gepaarte Glukuronsäuren vergären nicht.

Harnpentose (Arabinose).

Bialsche Reaktion. Man erhitzt 5 ccm des Bialschen Reagens (1 g Orcin wird in 500 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,151 und 25 Tropfen Eisenchloridlösung gelöst) zum Sieden und setzt zu der heißen Flüssigkeit etwa 5 ccm des zu prüfenden Harnes hinzu, wobei eine grüne Färbung bei größerem Gehalte sofort auftritt, bei geringeren Mengen bald darauf, wobei sich ein dunkelgrüner Niederschlag allmählich abscheidet.

Die Reaktion von Tollens-Salkowski gründet sich darauf, daß die Pentosen beim Erwärmen mit Salzsäure ein Produkt gibt, das sich mit Phlorogluzin rot färbt. Zur Ausführung dieser Reaktion löst man in einem Reagenzglase ein Körnchen Phlorogluzin in 5 ccm Salzsäure, fügt 20 ccm Harn hinzu, mischt gut durch und läßt in einem mit kochendem Wasser gefüllten Becherglas einige Minuten stehen. Bei Gegenwart von Pentosen bildet die Flüssigkeit einen roten Schaum.

d-Fruktose (Fruchtzucker).

Seliwanowsche Probe. 10 ccm Harn werden mit etwas Resorzin und 2 ccm verdünnter Salzsäure erhitzt. Bei Anwesenheit von d-Fruktose tritt sofort eine Rotfärbung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein dunkler Niederschlag aus, der in Alkohol mit schöner roter Farbe löslich ist.

Zum Nachweis der d-Fruktose eignet sich nach Neuberg am besten das Methylphenylhydrazin, das mit ihr das charakteristische Fruktosemethylphenylosazon vom Schmelzpunkt 153° C gibt.

Milchzucker.

Malfatti-Woehlk empfehlen in der Weise zu verfahren, daß man 5 ccm der Harnprobe mit etwa 3 ccm starken Ammoniaks und 5 Tropfen Kalilauge versetzt und das Gemisch in ein heißes, nicht siedendes Wasserbad stellt, wobei nach 5 Minuten eine sich allmählich verstärkende Rotfärbung auftritt.

6. Glukuronsäuren.

Die Glukuronsäuren kommen im normalen Harn in geringen Mengen vor. Der Nachweis wird in folgender Weise ausgeführt.

Man fällt den Harn mit Bleiessig, den entstandenen Niederschlag zersetzt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die gepaarten Säuren, die man durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Soda neutralisiert. Versetzt man nun mit einer heißen Lösung von 5 g salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und 6 g Natriumazetat, so entsteht nach 10 Minuten das glukuronsaure p-Bromphenylhydrazin in nadelförmigen Kristallen, das sich durch die Unlöslichkeit in absolutem Alkohol und außerordentlich starke Linksdrehung — 7,25 auszeichnet. Man löst 0,2 g des Rohproduktes in einer Mischung von 4 ccm reinem Pyridin und 6 ccm absolutem Alkohol und polarisiert in einem 10 cm langen Rohre bei Natriumlicht (Meyer und Neuberg).

7. Azeton.

Légalsche Probe. Versetzt man azetonhaltigen filtrierten Harn mit ebensoviel einer frisch bereiteten 5—10% Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot. Da das Kreatinin dieselbe Farbe gibt, so übersättigt man mit konzentrierter Essigsäure; dann wird die Farbe in Gegenwart von Azeton karminrot oder purpurrot, bei Anwesenheit des Kreatinins dagegen verschwindet die Färbung.

Enthält der zu prüfende Harn nur Spuren von Azeton, die leicht übersehen werden können, empfiehlt es sich eine größere Menge Harn zu destillieren, bis der zehnte Teil übergegangen ist, säuert dann 100 ccm des Destillates mit Essigsäure resp. Salzsäure an und destilliert davon etwa 25 ccm ab. Mit diesem Destillat werden folgende Reaktionen angestellt.

Liebensche Jodoformprobe. 5 ccm des Destillates werden mit Kalilauge deutlich alkalisch gemacht und dann mit soviel Lugolscher Lösung (Jodjodkaliumlösung) versetzt, bis die Mischung schwach braun ist und erwärmt gelinde. Es scheidet sich bei Anwesenheit von Azeton Jodoform aus, das als gelber, kristallinischer, charakteristisch riechender Niederschlag ausfällt.

Da auch Alkohol diese Probe gibt, schlug Gunning vor, diese Methode in der Weise zu modifizieren, daß man statt Jodjodkaliumlösung und Natronlauge eine alkoholische Jodlösung und Ammoniak anwendet. Es entsteht dann neben Jodoform ein schwarzer Niederschlag von Jodstickstoff, der jedoch allmählich verschwindet. Diese Methode zeigt noch 0,01 mg Azeton in 1 ccm Harn an.

Die Quecksilberoxydprobe von Reynold basiert auf der Eigenschaft des Azetons, frisch gefälltes Quecksilberoxyd zu lösen. Fällt man eine Quecksilberchloridlösung mit alkoholischer Kalilauge, fügt die zu untersuchende Harnprobe hinzu und filtriert nach dem Umschütteln, so läßt sich bei Gegenwart von Azeton im Filtrat Quecksilber mittels Schwefelammonium nachweisen.

Probe von Denigès-Oppenheimer. Reagens: 5 g reines Quecksilberoxyd werden in H_2SO_4 20 : 100 aq. gelöst und filtriert. Davon setzt man tropfenweise dem Harn zu, solange ein Niederschlag entsteht (Eiweiß stört nicht). Klar filtriert, noch einige Tropfen H_2SO_4 zugesetzt und dann im verkorkten und mit Bindfaden verschnürten Fläschchen im Wasserbade erhitzt. Eine

Trübung zeigt Spuren Azeton, ein weißer, in HCl löslicher Niederschlag größere Mengen Azeton an. Der Niederschlag ist eine komplizierte Verbindung von Azeton mit $HgSO_4$, durch deren Wägung man das Azeton auch quantitativ bestimmen kann.

8. Azetessigsäure.

Azetessigsäure kommt im Harn bei Diabetes und bei febrilen Prozessen vor; sie findet sich nur in Begleitung von Azeton. Zum Nachweis bedient man sich folgender Reaktionen.

Reaktion von Gerhardt. 5—10 ccm Harn werden so lange mit Eisenchloridlösung versetzt, bis ein Niederschlag von Eisenphosphat ausfällt, filtriert dann und fügt noch etwas Eisenchlorid hinzu, wobei die Farbe bordeauxrot wird. Die Farbe verschwindet nach 24 Stunden, beim Erhitzen sofort.

Jakschsche Methode. Man säuert 5 ccm Harn mit Schwefelsäure stark an und schüttelt mit der dreifachen Menge Äther gut durch. Den Ätherauszug versetzt man in einem Reagenzglase mit 1 ccm einer stark verdünnten Eisenchloridlösung, wobei sich die Lösung bei Gegenwart von Azetessigsäure, je nach der Menge, mehr oder weniger intensiv bordeauxrot färbt.

Reaktion von Arnold und Lipliawsky. 6 ccm einer mit Salzsäure angesäuerten 1 %igen Lösung von p-Aminoazetophenon und 3 ccm einer 1 %igen Kaliumnitritlösung werden mit dem gleichen Volumen Harn vermischt, dann mit einem Tropfen konzentrierten Ammoniaks versetzt und geschüttelt, wobei eine ziegelrote Färbung entsteht. Hierauf versetzt man 2 ccm von dieser ziegelroten Lösung mit 15—20 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19, 3 ccm Chloroform und 2—4 Tropfen Eisenchloridlösung und mischt langsam durch ohne zu schütteln — nach einer Minute färbt sich die Chloroformschicht violett bis marineblau.

β-Oxybuttersäure.

Ist ein Harn nach dem Vergären mit Hefe linksdrehend, so ist das Vorhandensein von β-Oxybuttersäure wahrscheinlich.

Den so vergorenen Harn verdampft man in größerer Menge bis zur Sirupkonsistenz und destilliert nach Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure ohne Kühler, wobei α-Krotonsäure übergeht, die man unter starker Kühlung in einem Reagenzrohre auffängt. Die α-Krotonsäure scheidet sich in Kristallen vom Schmelzpunkte + 72° C aus. Scheiden sich keine Kristalle aus, so schüttelt man das Destillat mit Äther, läßt diesen verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und bestimmt den Schmelzpunkt.

Man kann auch nach dem Vergären des Harnes alle linksdrehenden Substanzen außer der Oxybuttersäure durch Fällen mit Bleiazetat und Ammoniak entfernen. Die Linksdrehung des Filtrates zeigt, je nach ihrer Größe, die entsprechende Menge der vorhandenen β-Oxybuttersäure an.

9. Melanin,

ein wenig untersuchtes Pigment, findet sich mit anderen dunklen Farbstoffen bisweilen im Harn von Kranken, die an Pigmentgeschwülsten leiden. Es wird vielfach angenommen, daß der Harn kein fertiges Melanin enthält, sondern ein Chromogen desselben, ein Melanogen. Sein Nachweis kann also unter Umständen zur Stütze der Diagnose dienen. In solchem Harn tritt beim Stehen an der Luft, schneller durch Oxydationsmittel Schwarzfärbung ein. Nach v. Jaksch setzt man zum Nachweis des Melanins zum Harn wenige Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag, der aus Phosphaten und dem Farbstoff besteht und sich in überschüssiger Eisenchloridlösung wieder löst.

Harne, die, farblos entleert, sich an der Luft dunkel färben, können diese Eigenschaft auch durch einen reichlichen Gehalt von Brenzkatechin erlangen. Wird die Ätherschwefelsäure durch Kochen mit Salzsäure gespalten, so zeigt der Harn lebhaftes Reduktionsvermögen, so daß er z. B. aus ammoniakalischer

Silberlösung Silber abscheidet. Der strikte Nachweis des Brenzkatechins erfolgt nach Baumann (s. Karl Neuberg, Der Harn usw.).

Ähnlich verhält sich der Harn auch bei der Alkaptonurie, einer seltenen Stoffwechselanomalie, bei der die von Wolkow und Baumann zuerst dargestellte Homogentisinsäure sich im Harne findet.

10. Schwefelwasserstoff

findet sich frei sehr selten im Harn. Sein Vorkommen kann der Ausdruck einer Autointoxikation sein.

Nachweis: Man bringt den Harn in ein Kölbchen, das man mit einem Stopfen verschließt. Zwischen Kork und Kolbenhals klemmt man ein Stückchen Fließpapier, das mit Bleiazetatlösung und Natronlauge befeuchtet ist. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff färbt es sich braun und schwarz.

11. Ehrlichsche Diazoreaktion.

Obwohl die diese Reaktion bedingenden Stoffe noch nicht sicher bekannt sind, hat sie eine gewisse diagnostische Bedeutung.

Das dazu benutzte Reagenz besteht aus 2,5 g Sulfanilsäure, 500 g Wasser und 25 g Salzsäure und einer 0,5%igen Natriumnitritlösung. Beim Mischen beider Lösungen entsteht Diazobenzolsulfonsäure, die nun mit den betreffenden Körpern des Harnes Farbenreaktionen gibt.

Man versetzt 5 ccm des enteiweißten Harnes mit 5 ccm Sulfanilsäurelösung, 1—2 Tropfen Natriumnitritlösung, schüttelt kräftig durch und fügt 20—30 Tropfen Ammoniak hinzu, wobei normaler Harn gelb oder orange wird. In pathologischen Harnen dagegen tritt primäre Gelbfärbung ein mit exquisiter, sekundärer Rotfärbung bei Ammoniakzusatz und Rotfärbung des Schaumes — und dies ist die Ehrlichsche charakteristische Diazoreaktion —, die sich hauptsächlich bei Pneumonia crouposa zur Zeit der Krise findet. Die oberste Schicht des Sedimentes wird dann grünlich.

12. Fett (Chylurie und Lipurie).

Chylurie ist die Absonderung eines Harnes, der infolge der innigen Verteilung der Fettkügelchen wie eine milchweiße Emulsion aussieht, die nach langem Stehen an der Oberfläche eine Rahmschicht abscheidet. Außerdem enthält der Harn Eiweiß, oft auch Fibrin.

Lipurie, d. h. Ausscheidung von Fett mit dem Harne, das auf der Oberfläche in Form von Fetttröpfchen, Fettaugen schwimmt. Die Lipurie kommt bei Schwangern, sowie bei gewissen Krankheiten, wie bei Diabetes, Morbus Brightii, Phosphorvergiftungen.

Zum Nachweis des Fettes wird der Harn entweder direkt oder nach dem Eindampfen bis zur Trockne mit Äther geschüttelt. Leicht erkennt man das Fett unter dem Mikroskop.

13. Cystin.

Man schüttelt etwa 1 l Harn mit 10 ccm Benzoylchlorid und 120 ccm 10%iger Natronlauge bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches, filtriert, fügt zum Filtrat 10 ccm 25%iger Schwefelsäure hinzu und schüttelt mit ebensoviel Äther dreimal aus. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man im Rückstande Benzoylcystin, das mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit Natronlauge und einigen Tropfen Bleiazetatlösung erhitzt Schwarzfärbung und Bildung von Schwefelblei gibt.

Mikroskopisch findet man farblose, sechsseitige Tafeln, die oft übereinander geschichtet sind.

14. Leuzin und Tyrosin.

Diese Stoffe kommen im Harn bei akuter gelber Leberatrophie, Phosphorvergiftung, schwerem Typhus vor.

Zum Nachweis wird der Harn zuerst enteiweißt, dann mit basischem Bleiazetat gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff versetzt, um das Blei zu entfernen, und die Flüssigkeit stark eingedampft. Aus dem so erhaltenen Rückstande entfernt man den Harnstoff durch Behandeln mit geringen Mengen absoluten Alkohols, kocht darauf das Ungelöste mit schwächerem ammoniakalischem Alkohol aus, dampft das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein und überläßt es der Kristallisation, wobei sich Tyrosinkristalle ausscheiden. Durch Einengen des Filtrates lassen sich Leuzinkri-

stalle gewinnen. Scheiden sich jedoch keine Tyrosinkristalle aus, verdünnt man mit Wasser, fällt mit Bleiessig und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Unter dem Mikroskop zeigt Leuzin große, gelbbraune, perlmutterglänzende, runde Scheiben und Kugeln, während Tyrosin feine Nadelbüscheln darstellt.

15. Harnsedimente.

Harnsäure. Die Harnsäure findet sich fast nur in saurem Harne in Form ziegelroter rhombischer Tafeln, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Salzsäure und Ammoniak, sowie durch die Eigenschaft, die Murexidprobe zu geben, von den übrigen unterscheidet.

Urate (saures harnsaures Ammonium, Kalium, Natrium). Dieses Sediment findet sich nur im sauren oder neutralen Harne und ist amorph, leimgelb, ziegelrot, rosa oder braun gefärbt, unterscheidet sich von anderen Sedimenten durch die Löslichkeit beim Erwärmen auf Bluttemperatur.

Kalziumoxalat. Oxalsaurer Kalk kann als Sediment in saurem sowohl wie in neutralem oder alkalischem Harne vorkommen. Die Menge des sich ausscheidenden oxalsauren Kalkes hängt nicht nur von dem Gehalte des Harnes an diesem Salz, sondern auch von dem Säuregrade desselben ab. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt es die Form kleiner, glänzender, stark lichtbrechender Quadratoktaeder — Briefkuvertform. Es kann mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia verwechselt werden, unterscheidet sich aber von dieser durch die Unlöslichkeit in Essigsäure.

Kalziumkarbonat kommt nur in geringer Menge in alkalisch reagierendem Harne vor. Es löst sich, zum Unterschied von dem oxalsaurem Kalk, in Essigsäure unter Gasentwicklung.

Phosphate.

Neutrales Kalziumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, kommt nur im alkalischen Harne vor, bildet ein amorphes Pulver, das sich von den amorphen Uraten durch die

Farblosigkeit, Löslichkeit in Essigsäure und Unlöslichkeit beim Erwärmen des Harnes unterscheidet.

Saures Kalziumphosphat, $CaHPO_4 + 2\,H_2O$, findet sich in dem den Harn überziehenden Häutchen und auch im Sediment. Seine farblosen, keilförmigen Kristalle unterscheiden sich vom kristallisierten Alkaliurat dadurch, daß sie in verdünnten Säuren ohne Rückstand löslich sind und die Murexidprobe nicht geben.

Ammoniummagnesiumphosphat (Tripelphosphat). Dieses Salz kommt in schwach saurem Harne bei eben beginnender alkalischer Gärung, sonst nur in alkalischem ammonialkalisch gewordenem Harne vor. Seine Kristalle bestehen aus verschieden großen Prismen des rhombischen Systems (Sargdeckelform), die in Essigsäure löslich sind.

c) Nachweis von Medikamenten, Giften usw. im Harne[1]).

Phenol. Der Karbolharn kennzeichnet sich durch seine grüne Farbe, die beim Stehen schwarz wird. Der qualitative Nachweis von Phenol hat keinen Wert, da auch normaler Harn Phenolverbindungen enthält, so ist nur das starke Auftreten der Phenolreaktionen für den Genuß von Phenol- oder Kresolverbindungen maßgebend.

Salizylsäure. Versetzt man den Harn mit einigen Tropfen einer 5%igen Eisenchloridlösung und etwas Äther und schüttelt um, so färbt sich die ätherische Schicht tiefblau.

Jod. Beim Schütteln des zu prüfenden Harnes mit etwas Chlorwasser unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform färben sich letztere in Gegenwart von Jod schön violett.

---

[1]) Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß die hier angegebenen Proben nur eine Orientierung gestatten, nicht eine absolut sichere Entscheidung. Für solche verantwortungsvollen Fragen muß eine genauere Untersuchung vorgenommen werden.

Brom. Unter denselben Bedingungen färbt das Brom den Schwefelkohlenstoff oder das Chloroform gelb.

Sulfonal und Trional (Methylsulfonal). Der dunkelrote oder rotbraune Harn wird bis auf ein geringes Volumen 1000 : 100 eingedampft und wiederholt mit 10—15 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird verdunstet und ein aliquoter Teil des Rückstandes mit der 3—4 fachen Menge Kaliumzyanid im Reagenzrohre erhitzt, wobei ein charakteristischer, widerlich nach Knoblauch riechender Geruch von Methylmerkaptan entsteht. Auch beim Erhitzen mit Zink-, Magnesium-, Holzkohlenpulver, Natriumazetat, Pyrogallol entwickelt sich derselbe Geruch.

Chinin und dessen Derivate. Man versetzt etwa 50 ccm Harn mit 1 ccm Ammoniak und schüttelt im Scheidetrichter mit dem halben Volumen Äther aus, verdunstet den Äther und löst den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser. Ein Zusatz von Chlorwasser und etwas Ammoniak ruft smaragdgrüne Farbe hervor.

Tannin und dessen Derivate. Tanninhaltiger Harn färbt sich auf Zusatz mit dem gleichen Volumen Alkalilauge dunkel, mit verdünnter Eisenchloridlösung dunkelblau bis blauschwarz.

Chrysophansäure (nach Rhabarbergenuß). Solcher Harn ist rötlichbraun, wird auf Zusatz von Kalilauge rot.

Santonin. Dieses läßt sich auch durch die Rotfärbung bei Zusatz von Alkalien erkennen. Zum Unterschied von Chrysophansäure geht die Färbung in Amylalkohol über.

Derivate der Phenole (Salol, Guajakol, Benzosol). Man dampft den Harn auf dem Wasserbade zur Trockne ein, löst den Rückstand in Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und versetzt mit verdünnter Eisenchloridlösung, wobei eine Blaufärbung eintritt.

Der Magensaft und das Erbrochene.

Der Magensaft wird gewonnen eine Stunde nach Darreichung eines „Probefrühstückes“, bestehend aus 70 g einen Tag altem Weißbrot und einer Tasse Tee, oder drei Stunden nach einer „Probemahlzeit“, bestehend aus einem großen Teller Suppe (etwa 200 g) und Weißbrot. Der Magensaft soll dann normalerweise keine wesentlichen unverdauten Massen enthalten.

Klinisch-chemisches Interesse haben folgende im Mageninhalt vorkommende Körper:

Salzsäure, Milchsäure, fette Säuren, Azeton, Schwefelwasserstoff und Gifte.

Die wichtigste Untersuchung des Magensaftes ist der Nachweis und die Bestimmung der Salzsäure.

Die Salzsäure ist im Magensaft während der Verdauungstätigkeit in dreifacher Form vorhanden:

1. gebunden an anorganische Basen (NaCl, KCl usw.),
2. gebunden an Eiweißstoffe und organische Basen,
3. völlig frei.

Die an anorganische Basen gebundene HCl interessiert den Kliniker nicht; er will wissen, ob und wieviel freie Salzsäure, ob und wieviel an organische Stoffe „gebundene“ Salzsäure vorhanden ist. Die Summe beider bezeichnet man als Gesamtsalzsäure. Es ist die Summe der sezernierten Salzsäure, der eine Teil hat seine physiologische Wirksamkeit bereits ausgeübt und ist an organische Substanzen, speziell Eiweißkörper gebunden; die freie HCl stellt den Überschuß der Sekretion über das notwendige Minimum dar. Im Magensaft während des Hungers, wo die Salzsäure keine physiologische Wirksamkeit entfalten kann, ist die „Gesamtsalzsäure“ identisch mit der „freien“ Salzsäure, da „gebundene“, d. h. an organische Substanzen gebundene Salzsäure unter diesen Umständen nicht vorhanden ist. Diese grundlegenden Begriffs-

bestimmungen sind nicht immer klar gefaßt worden und haben zu manchen Mißverständnissen geführt. Kompliziert wird die Sache dadurch, daß außer Salzsäure auch noch andere Säuren, wie Milchsäure, Buttersäure usw. im Mageninhalt vorkommen. Diese sind jedoch bei Anwesenheit von Salzsäure stets in freiem Zustand vorhanden, da die stärkere Salzsäure sie aus ihren Verbindungen austreibt.

Wir müssen demzufolge nachstehende verschiedene Fragestellungen unterscheiden.

1. Bestimmung der Gesamtazidität. Diese umfaßt:

I. Gesamtsalzsäure:
   a) freie Salzsäure,
   b) gebundene Salzsäure.

II. Andere saure Bestandteile:
   c) freie organische Säuren,
   d) saure Phosphate[1]).

2. Bestimmung der Azidität der freien Säuren. Diese umfaßt:
   a) freie Salzsäure,
   b) freie organische Säuren.

3. Bestimmung der Gesamtsalzsäure. Umfaßt:
   a) die freie Salzsäure,
   b) die organisch gebundene Salzsäure.

4. Bestimmung der freien Salzsäure.

Für alle diese Fragestellungen gibt es verschiedene Methoden. Wir wollen sie einzeln in qualitativer und quantitativer Ausführung besprechen.

1. Bestimmung der Gesamtazidität.

Man bestimmt den Äquivalenzwert von freier HCl, organisch gebundener HCl und freien organischen

[1]) Wenn diese jemals Fehlerquellen bedingen, so sind sie so minimal, daß man ihre Anwesenheit füglich vernachlässigen kann.

Säuren, indem man mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

Zur Ausführung schüttelt man den Magensaft kräftig um, mißt dann 20 ccm des unfiltrierten[1]) Saftes in einem Meßzylinder ab, verdünnt in einem anderen Meßzylinder auf 300 (bei stark gefärbtem Magensaft auf 500 ccm) und bringt je eine Hälfte in ein Becherglas; dann setzt man zu beiden je 3 Tropfen einer 1 %igen alkoholischen Phenolphtaleinlösung und titriert mit $^1/_{10}$ Normalalkalilauge, bis der Umschlag nach rot eingetreten ist. Zur Kontrolle verwendet man das nicht titrierte zweite Glas, um den Farbenumschlag besser sehen zu können. Die zweite Portion wird dann ebenfalls titriert.

Weil man hier tatsächlich nicht nur die wirksame Salzsäure des Magensaftes, sondern andere unwichtige saure Bestandteile mit bestimmt, so ist es am empfehlenswertesten, wenn man die Alkalimenge, die zur Titration verbraucht war, nicht auf Salzsäure umrechnet (1 ccm einer $^1/_{10}$ Normalnatronlauge gibt 0,00365 g HCl an), sondern die gefundene Zahl der Kubikzentimeter Alkalilauge als „Aziditätsgrad" verzeichnet. Der normale Aziditätsgrad des Magensaftes ist für 100 ccm Magensaft 40—60 ccm $^1/_{10}$ Normalalkalilauge. Diese würden einem Salzsäuregehalt von 0,146—0,219 %, berechnet auf reine HCl, entsprechen. Findet man also den Aziditätsgrad zu hoch, z. B. 70, so haben wir Hyperazidität, ist er zu gering, so besteht (Subazidät) Hypazidität. Diese Bestimmungsmethode ist naturgemäß sehr roh, da man das Verhältnis des physiologisch wichtigsten Bestandteils, der Salzsäure, zu den anderen sauren Bestandteilen nicht bestimmen kann. Nichtsdestoweniger wird die Methode klinisch viel geübt, und ist, wenn man die Abwesenheit von Milchsäure qualitativ nachgewiesen hat,

[1]) Die Bestimmung im filtrierten Magensaft bedingt nach Martius und Lüttke eine Fehlerquelle.

für relative Wertbestimmungen wohl zu brauchen, da gerade die Milchsäure es ist, die bei reichlicher Anwesenheit einen scheinbar sehr hohen Salzsäuregehalt vortäuschen kann, während er vielleicht abnorm gering ist. Wissenschaftlich exakt sind nur die Methoden, bei denen nur der Wert der Salzsäure bestimmt wird.

2. Bestimmung der Azidität der freien Säuren.

a) Nachweis der freien Salzsäure.

Der Nachweis der freien Salzsäure beruht darauf, daß eine Reihe von Farbstoffen schon mit sehr kleinen Mengen Salzsäure eine charakteristische Färbung geben, während sie von Milchsäure und anderen organischen Säuren nicht oder erst bei einer Konzentration der letzteren, die im Mageninhalte kaum vorkommen kann, die charakteristischen Farbenwechsel zeigen.

Kongopapier. Ein mit dem Farbstoff Kongo getränktes Filtrierpapier färbt sich intensiv blau bis blauschwarz. Eine schwache Blaufärbung ruft auch Milchsäure hervor.

Methylviolett. Versetzt man eine stark verdünnte wässerige Lösung von Methylviolett mit einigen Kubikzentimetern Magensaft, so tritt Blaufärbung ein.

Tropaeolin 00. Werden 4—5 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Tropaeolinlösung in einer Porzellanschale verteilt, ebensoviel Tropfen des zu untersuchenden Magensaftes hinzugesetzt, beide Flüssigkeiten durch Umschwenken gemischt und vorsichtig mit kleiner Flamme erhitzt, so bildet sich ein violetter bis lilaroter Spiegel (Boas).

Phlorogluzin-Vanillin. Man bringt in eine Porzellanschale 4—5 Tropfen einer Lösung, die 2 Teile Phlorogluzin, 1 Teil Vanillin und 30 Teile Alkohol enthält, fügt 5 Tropfen des zu untersuchenden Magensaftes hinzu und erhitzt vorsichtig unter Umschwenken und Daraufblasen mit kleiner Flamme, wobei sich intensiv rote Spiegel bilden. Diese Reaktion ist die

empfindlichste, sie zeigt 0,1 ‰ freie Salzsäure an. Im Gegensatz zu den übrigen gibt sie auch bei konzentrierter Milchsäure ein negatives Resultat (Günzburg).

b) Bestimmung der an organische Stoffe gebundenen Salzsäure.

Man titriert wie bei der Bestimmung der Gesamtazidität, nur verwendet man als Indikator nicht Phenolphtalein, sondern Tropaeolin (1 %ige alkoholische Lösung), das sich schon rot färbt, wenn nur die Affinität der freien Säuren durch Alkali gesättigt ist, während Phenolphtalein erst dann rot wird, wenn auch die gebundene Salzsäure neutralisiert ist. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht der sogen. gebundenen, d. h. an organische Stoffe gebundenen Salzsäure.

Töpfer verwendet zu demselben Zweck eine 1 %ige wässerige Alizarinlösung als Indikator, das durch Alkali violett gefärbt wird. Dieser Farbstoff verhält sich der gebundenen Salzsäure gegenüber negativ, während er für alle anderen hier in Betracht kommenden Aziditätsfaktoren sehr empfindlich ist. Man titriert 10 ccm Magensaft unter Zusatz von 4 Tropfen alizarinsaurem Natrium als Indikator, bis die Farbe in Violett umschlägt.

3. Bestimmung der Gesamtsalzsäure.

Diese von Mörner und Sjöqvist vorgeschlagene Methode beruht darauf, daß man beim Eintrocknen von Magensaft mit Bariumkarbonat und Verkohlen des Rückstandes die organischen Säuren unlösliches Bariumkarbonat, die Salzsäure lösliches Bariumchlorid geben. Die Menge des gelösten Bariums bestimmt man, indem man das Bariumchlorid in Bariumchromat umwandelt, dieses mit Salzsäure und Jodkalium zersetzt und das frei gewordene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$4\,HCl + 2\,BaCO_3 = 2\,BaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$

$2\,BaCl_2 + 2\,(NH_4)_2CrO_4 = 2\,BaCrO_4 + 4\,NH_4Cl$

$2\,BaCrO_4 + 16\,HCl + 6\,KJ = 2\,BaCl_2 + Cr_2Cl_6 + 8\,H_2O + 6\,KCl + 3\,J_2$

$3\,J_2 + 6\,Na_2S_2O_3 = 6\,NaJ + 3\,Na_2S_4O_6$.

10 ccm Magensaft werden in einer Platinschale unter Zusatz einer geringen Menge Bariumkarbonat bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand verkohlt, bis keine empyreumatischen Dämpfe mehr entweichen; dann zieht man die so erhaltene Kohle mit heißem Wasser aus, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das Filtrat (etwa 50 ccm) versetzt man mit Ammoniumazetatlösung (Neutralisation von 25 %iger Essigsäure mit 10 %igem Ammoniak), kocht auf und fällt mit 4 ccm einer 6 %igen Ammoniumchromatlösung. Nach 2 Stunden filtriert man, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn in Wasser durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, fügt 2 ccm Jodkaliumlösung (50 : 100) und 5 ccm Salzsäure hinzu und titriert mit Natriumthiosulfatlösung (31 g unkristallisiertes $Na_2S_2O_3$ im Liter), von der 1 ccm etwa 3 mg HCl entspricht, unter Zusatz von Stärke, bis die intensiv blaue Farbe in eine blaßgrüne umschlägt.

Das Lüttke-Verfahren beruht auf folgendem Prinzip. Man bestimmt zunächst den Gesamtchlorgehalt des Mageninhaltes durch Titration mit Silbernitrat. Dieser Gesamtchlorgehalt setzt sich zusammen:

1. Aus dem Chlorgehalt der im Mageninhalt vorhandenen anorganischen Chlorverbindungen (im wesentlichen Kochsalz);

2. aus dem Chlorgehalt der sezernierten Salzsäure (Gesamtsalzsäure = gebundener + freier HCl).

Glüht man nun den Mageninhalt bis zur Zerstörung der organischen Substanz, so geht die freie und die organisch gebundene Salzsäure fort, während die anorganischen Chloride unverändert bleiben. Eine jetzt erneute Chlorbestimmung gibt also den Anteil

der anorganischen Chloride am Gesamtchlorgehalt an. Die Differenz beider Werte ergibt also den Wert für den Teil des Gesamtchlors, der nicht an anorganische Basen gebunden war, sondern den Chlorgehalt der Gesamtsalzsäure darstellt.

Die Bestimmung des Chlorgehalts geschieht durch Titration mit Silbernitrat nach der Volhardschen Methode (s. S. 28). Die dazu nötigen Reagentien sind:

1. Eine $^1/_{10}$ Normallösung von Silbernitrat. Man löse nach Lüttke 17,5 g $AgNO_3$ in 900 ccm 25 %iger Salpetersäure und füge 50 ccm Liquor ferri sulfurici oxydati hinzu. Dann fülle man auf 1 l auf. 10 ccm dieser Flüssigkeit müssen 10 ccm einer $^1/_{10}$ Normalsalzsäure entsprechen, so daß nach dem Mischen beider weder durch HCl, noch durch die Silberlösung ein Niederschlag erfolgt.

2. $^1/_{10}$ Normalrhodanammoniumlösung. Man löse 7,6 g Rhodanammonium in einem Liter destillierten Wassers. Dann stellt man mit der Silberlösung ein. Ein Überschuß von Rhodanammonium gibt mit dem Eisensalz eine rote Färbung, die als Indikator dient.

Ausführung der Methode.

10 ccm unfiltrierter Magensaft werden in einem kleinen Meßzylinder abgemessen und sorgfältig in einen Meßzylinder von 100 ccm gespült. Dann setzt man 20 ccm der Silberlösung zu und füllt auf 100 auf.

Ist der Magensaft stark gefärbt, so fügt man nach dem Zusatz der Silberlösung einige Tropfen Permanganatlösung zu.

Dann filtriert man durch ein trockenes Filter in einen trockenen Meßzylinder und titriert nun 50 ccm dieses Filtrates mit Rhodanammonlösung zurück bis zur schwachen Rotfärbung. Dadurch findet man, wieviel überschüssiges Silbernitrat in der Lösung war, und daraus also die Menge des zur Bindung des HCl verbrauchten Silbernitrats, d. h. das Äquivalent des Gesamtchlors des Magensaftes.

Man multipliziert die Anzahl Kubikzentimeter der Rhodanammonlösung (v) mit 2[1]), zieht diese von 20[2]) ab und multipliziert mit 0,00355 · (Gesamtchlor) ·

$$Cl = (20 - 2v) \times 0{,}00355.$$

In einer anderen Probe bestimmt man das anorganisch gebundene Chlor. 10 ccm Magensaft werden auf dem Wasserbade in einer Platinschale eingedampft, dann vorsichtig geglüht, bis die Flammenbildung verschwunden ist. Dazu zerreibt man die Kohle, kocht mehrfach mit destilliertem Wasser aus, sammelt die Filtrate, versetzt mit 10 ccm Normalsilberlösung, schüttelt gut um und titriert mit Rhodanammon zurück, zieht die gefundene Menge von 10 ab und multipliziert mit 0,00355.

Die Differenz beider gefundenen Chlorwerte (Gesamtchlor — anorganisches Chlor) ist gleich der Gesamtsalzsäure · (gebundene + freie). Bestimmt man nun noch die freie Salzsäure, so hat man die „gebundene", d. h. physiologisch in Tätigkeit getretene Salzsäure.

4. Bestimmung der Gesamtsäure.

Die von Leo angegebene Methode zur Bestimmung der Gesamtsäure beruht auf dem Prinzip, daß alle Säuren durch Kalziumkarbonat neutralisiert werden, während saure Phosphate und andere alkalibindende Substanzen sich gegen dieses Salz indifferent verhalten. Die Methode besteht darin, daß man einen Teil des Saftes direkt, den anderen nach Fällung mit Kalziumkarbonat titriert.

10 ccm Magensaft werden mit konzentrierter Chlorkalziumlösung versetzt und mit $^1/_{10}$ Normalalkalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator titriert. Anderseits versetzt man 15 ccm Magensaft mit 1 g

[1]) Weil man nur 50 von den 100 ccm verarbeitet hat.
[2]) Die Menge des zugesetzten Silbernitrats.

Kalziumkarbonat, treibt die Kohlensäure aus dem Filtrat durch einen Luftstrom aus, fügt zu 10 ccm desselben 5 ccm Chlorkalziumlösung und titriert wie oben. Die Differenz beider Resultate gibt die der Gesamtsäure entsprechende Azidität an.

Sind keine Milchsäure und flüchtige Fettsäuren vorhanden, so bezieht man das Resultat auf Gesamtsalzsäure.

Flüchtige Fettsäuren.

Die Gegenwart flüchtiger Fettsäuren läßt sich meist durch den Geruch erkennen. Schüttelt man den Magensaft wiederholt mit größeren Mengen reinen Äthers aus, läßt diesen verdunsten, so bleibt ein sauer reagierender, flüssiger Rückstand von dem charakteristischen Geruch der Buttersäure oder Essigsäure.

Erwärmt man den zu prüfenden Magensaft in einem Reagenzglas und taucht in das Reagenzglas ein angefeuchtetes Stückchen blaues Lackmuspapier ein, so rötet es sich sofort, falls flüchtige Säuren zugegen sind.

Man destilliert den Mageninhalt und untersucht das Destillat in folgender Weise:

a) Ameisensäure. Auf Zusatz von Silbernitrat gibt das Destillat in Gegenwart von Ameisensäure eine rasch sich schwärzende Fällung.

b) Essigsäure. Das mit Natriumkarbonat neutralisierte Destillat gibt 1. auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung eine blutrote Färbung und scheidet beim Kochen einen braunen Niederschlag von basisch essigsaurem Eisenoxyd aus, oder 2. beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol den Geruch des sich gebildeten Essigäthers.

c) Buttersäure. Fügt man zum Destillat ein Stückchen Chlorkalzium zu, so scheidet sich die nach Schweiß charakteristisch riechende Buttersäure in Form von öligen Tröpfchen aus.

Nachweis von Milchsäure.

Der Nachweis der Milchsäure im Magensaft beruht nach Uffelmann darauf, daß, wenn man den zu prüfenden Saft mit einer frisch hergestellten Eisenchloridlösung (1 : 50) versetzt, deren kaum noch merkliche Färbung in eine kanariengelbe übergeht.

Da aber Alkohol, Zucker, Phosphate diese Reaktion auch geben, verfährt man derart, daß man die Milchsäure zuerst isoliert. Zu diesem Zwecke schüttelt man 5—10 ccm Magensaft im Scheidetrichter, am besten in Posners Schütteltrichter, mit der sechsfachen Menge alkoholfreiem Äther kräftig durch, läßt den abgegossenen Äther verdunsten und prüft den in Wasser aufgenommenen Rückstand in folgender Weise: Die wässerige Lösung wird mit einigen Tropfen des blauvioletten Uffelmannschen Reagens (einige Tropfen einer 5%igen Eisenchloridlösung in 30 ccm einer 1%igen Karbolsäurelösung) versetzt, wobei die amethystblaue Farbe in ein Zeisig- oder Zitronengelb übergeht.

Methode von Boas.

Sehr schön, aber etwas umständlich ist die Boassche Methode. Man dampft den unfiltrierten Magensaft mit überschüssigem Bariumkarbonat zur Sirupkonsistenz ein (eine Messerspitze genügt meist!), schlemmt mit wenig heißem Wasser auf, setzt 5 ccm Phosphorsäure zu, kocht eine Viertelstunde, läßt erkalten und extrahiert nun 3—4 mal mit je 50 ccm reinem Äther im Scheidetrichter. Man trennt die Flüssigkeitsschichten, verdunstet den Äther, nimmt mit heißem Wasser auf, setzt 5 ccm Schwefelsäure und eine Messerspitze Braunstein zu und destilliert aus einem Kölbchen mit langem Glasrohr in alkalische Jodlösung hinein. Beim ersten Aufkochen zeigt sich in der Vorlage Jodoformreaktion (Geruch und gelber Niederschlag). Milchsäure wird nämlich durch Braun-

stein und Schwefelsäure (Oxydation) in Azetaldehyd gespalten:

$$CH_3CHOH \cdot COOH + O = CH_3CHO + CO_2 + H_2O.$$

Dieser destilliert leicht über und gibt mit Jod Jodoform.

Verwendet man Normaljodlösung und titriert mit Natriumarsenit zurück, so kann man damit die Milchsäure quantitativ bestimmen.

Eiweißstoffe und Kohlehydrate.

Die Eiweißstoffe werden mit denselben Methoden nachgewiesen wie beim Harn. Hat man die Eiweißkörper durch Koagulation entfernt, so kann man auf

Peptone mittelst Kupfersulfat und Natronlauge (Biuretreaktion) prüfen.

Man erwärmt den Magensaft auf 80°, filtriert, macht mit Kalilauge stark alkalisch und setzt 3 bis 5 Tropfen 5 %iger Kupfersulfatlösung zu. Eine schon in der Kälte eintretende Violettfärbung beweist das Vorhandensein von Peptonen.

Stärke soll bereits eine Stunde nach beendigter Mahlzeit verschwunden sein, ebenso ihr Abbauprodukt, das Erythrodextrin. Man setzt zu dem filtrierten Magensaft Tropfen für Tropfen einer sehr verdünnten Jod-Jodkaliumlösung (Lugol-Lösung) hinzu. Mit dem Jodzusatz muß man sehr vorsichtig sein, weil ein zu rascher und zu großer Jodzusatz beim fast ständigen Vorhandensein löslicher Stärke stets und sofort eine Blaufärbung gibt. Das eventuell vorhandene Erythrodextrin hat eine größere Affinität zum Jod, als das Amylodextrin und färbt sich also in erster Linie. Auftretende Blaufärbung deutet auf gelöstes Amylum hin, Purpurfärbung zeigt Erythrodextrin an. Bleibt aber die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt, so ist die Bildung von Achroodextrin, Maltose und Traubenzucker bewiesen (normale Stärkeverdauung).

Zucker wird nach Entfernung der Eiweißstoffe nach den üblichen Methoden nachgewiesen.

Azeton ist im Magensaft häufig durch den Geruch nachweisbar.

Sonst kann man ebenso verfahren wie beim Harn, indem man den Magensaft destilliert und mit dem Destillat die Azetonproben vornimmt.

Gallenfarbstoff wird bei alkalischer Reaktion des Mageninhaltes direkt im filtrierten Magensafte, ebenso wie im Harn nachgewiesen (s. d.); reagiert der Mageninhalt sauer, so wird mit Alkali schwach alkalisch gemacht und das Filtrat geprüft.

Schwefelwasserstoff ist in vereinzelten Fällen im Magensaft gefunden worden. Man erkennt ihn am Geruch oder indem man den Magensaft in eine Flasche tut, verkorkt, und zwischen Kork und Glas ein Stück mit Bleiessig befeuchtetes Filtrierpapier bringt. Dies wird durch Schwefelwasserstoff braun bis schwarz gefärbt.

Gärungsvorgänge im Magen weist man mit Hilfe eines Gärungsröhrchens nach, wie beim Zuckerharn (s. Harn).

Nachweis von Pepsin.

Bei Gegenwart von freier Salzsäure kann man Pepsin leicht dadurch nachweisen, daß man zum filtrierten Mageninhalt ein Flöckchen Fibrin bringt und im Brutschrank oder 40° warmen Wasserbad $^1/_2$ Stunde, oder bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Stunden, stehen läßt, wobei man nie unterlassen darf, eine Kontrollprobe mit Säure allein und einer anderen Portion desselben Fibrins anzustellen. Bei Anwesenheit von Pepsin wird das Fibrin gelöst.

Bei Abwesenheit von Salzsäure prüft man auf Pepsinogen derart, daß man mit HCl ansäuert, und dann auf Pepsin prüft.

Jacoby weist Pepsin in der Weise nach, daß er eine Lösung von 1 g Rizin und 1,5 g Kochsalz in

100 Teilen Wasser benutzt, die stets trübe aussieht, auch bei Zusatz der geringen Menge Salzsäure, die man bei Pepsinversuchen anzuwenden pflegt. Dagegen hellt sich die Lösung schon bei Zusatz äußerst geringer Mengen wirksamen Pepsins, bis 0,001 herunter, auf.

Die Fuldsche Methode beruht auf dem Prinzip, daß eine saure Lösung von Edestin durch Neutralisation oder Zusatz von Neutralsalz gefällt wird, seine peptischen Verdauungsprodukte nicht.

Erforderliche Reagenzien: Edestin aus Hanfsamen, Salzsäure von der Azidität 30 (30 Teile $^1/_{10}$ Säure auf 70 Wasser), Kochsalzlösung 30 : 100.

Ausführung: Eine Reihe von Reagenzgläsern wird mit fallenden Quantitäten des auf seinen Pepsingehalt zu prüfenden Saftes, sowie eventuell seiner Verdünnungen (angefertigt mittels der beschriebenen Salzsäure) beschickt. In jedes Glas kommen dann 2 ccm einer Auflösung von 1 Teil Edestin in 1000 Teilen Salzsäure (s. o.). Digestion während einer $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur. Alsdann Zusatz von 0,3 ccm Kochsalzlösung. Ausbleiben der Trübung beweist vollkommene Verdauung. Aus der mindestens hierzu erforderlichen Saftmenge berechnet sich der Pepsingehalt der geprüften Lösung.

Berechnung. Wenn beispielsweise ein Magensaft aufs Zwanzigfache verdünnt in einer Menge von 0,4 ccm nach der Digestion keine Trübung mehr zustande kommen läßt, wohl aber noch in der nächst schwächeren Probe bei einer Menge von 0,25, so ist der Saft mindestens 100fach, und schwächer als 160fach; je nach der Stärke der Trübung im letzteren Glas kann man urteilen, ob die erste oder die letzte Zahl dem wahren Wert näher kommt. Die Zahl erhält man durch Multiplikation der Menge Edestinlösung mit der Verdünnungszahl des Saftes geteilt durch dessen Menge $\frac{2 \times 20}{0{,}4} = 100$.

Nachweis von Labenzym.

Zu 10 ccm neutral oder amphoter reagierender ungekochter kalter Milch setzt man 3—5 Tropfen genau neutralisierten und filtrierten Magensaft hinzu und läßt bei 35—40° C stehen. Eine binnen 15 Minuten eintretende Kaseinabscheidung beweist Labferment. Die Reaktion muß auch nach der Gerinnung neutral sein, da letztere auch durch entstandene Säuren erfolgt sein könnte.

Eine quantitative Schätzung des Labferments wird so ausgeführt, daß man durch fortdauernde Verdünnung erst in schwach saurer Lösung die untere Grenze der Labwirkung, dann in schwach alkalischer weiterhin die des Zymogens bestimmt. Normalerweise soll die Schwelle bei Lab bei 30—40 facher, beim Zymogen bei 100—150 facher Verdünnung liegen (Boas).

Blut im Mageninhalt

weist man mittelst der Hellerschen Probe nach (s. bei Harn). Man versetzt den Mageninhalt mit dem gleichen Volumen normalen Harns, um ihm die Phosphate zuzuführen, die dann bei der Alkalisierung ausfallen und den Blutfarbstoff mitreißen.

Meist ist das Blut durch die Einwirkung der freien Säuren des Magensaftes in eine kaffeesatzartige Masse verwandelt, die Hämatin enthält. Zum Nachweis löst man die Masse in etwas Soda oder Natronlauge, filtriert, versetzt mit Schwefelammonium und prüft mit dem Spektroskop auf Hämochromogen.

Finden sich im Erbrochenen auch andere aus den Speisen herrührende Farbstoffe oder Galle, so erwärmt man die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Salpetersäure und filtriert, wodurch diese Stoffe entfernt werden. Der Niederschlag wird, wie oben angegeben, behandelt.

Untersuchung auf Gifte.

Sie richtet sich im wesentlichen auf erbrochene oder durch Magenausspülung erlangte Massen. Es ist hier nicht der Ort, eine genaue Methodik der Untersuchung bei Vergiftungen zu geben; nur die häufigsten Gifte sollen uns beschäftigen.

Man prüfe die Reaktion.

Ist das Erbrochene eine zähe, alkalisch reagierende Flüssigkeit, in der sich bei größeren Mengen auch braungefärbte Gewebsfetzen befinden, so ist Vergiftung mit Lauge anzunehmen. Bei einer Säurevergiftung ist der Mageninhalt von stark saurer Reaktion und enthält schwarze, von verändertem Blute herrührende Massen. Bei Vergiftungen mit Kupfersalzen sieht das Erbrochene blaugrün aus. Chromsalze geben gelbe oder grüne Färbung, Mennige ziegelrote Masse, Blei schwarzbraune Massen, Quecksilber (Sublimat) durch Hämatin braungefärbte Gewebsfetzen, Phosphor gibt den charakteristischen Geruch, Arsen ruft das gallige Erbrechen hervor.

Nach dem Geruch kann man auf Blausäure resp. Zyankalium und Nitrobenzol resp. Mirbanoel (Geruch nach bitteren Mandeln), Phosphor oder Arsenik (Knoblauchgeruch), Karbolsäure, Essigsäure, Alkohol, Amylalkoholl, Anilin schließen.

Der Geschmack leitet auf Säuren, Basen (laugenartig), Schwermetalle (adstringierend und ekelhaft schmeckend, besonders Zink und Antimon), Opium (faulig bitter), Strychnin oder Chinin (intensiv rein bitter).

Doch gibt all dies nur Fingerzeige. Eine genauere Prüfung wird folgendermaßen vorgenommen:

Prüfung auf in saurer Lösung flüchtige Substanzen.

Man vermischt das zu Untersuchende mit so viel Wasser, daß ein dünner Brei entsteht und setzt Weinsäure zu, bis es stark sauer reagiert; dann bringt

man es in einen großen Kolben, der nur zu $^1/_3$ gefüllt sein darf und destilliert am Liebigschen Kühler im dunklen Zimmer. Tritt hierbei ein Leuchten des Apparates ein, so liegt

Phosphorvergiftung

vor. Ein Nichtleuchten schließt diese nicht aus. Dann dampft man einen Teil des Destillates mit starkem Chlorwasser fast zur Trockne und prüft mittelst Zusatz von etwa 50 % iger Ammoniumnitratlösung 1 ccm Salpetersäure und einer 10 % igen Lösung von molybdänsaurem Ammon in großem Überschuß auf Phosphorsäure. Ein gelber Niederschlag beweist ihr Vorhandensein.

Blausäure kann man schon in der Grundsubstanz durch Guajakpapier und Kupfersulfat nachweisen: Man befeuchtet ein Stückchen Fließpapier mit einer 3 % igen alkoholischen Guajaktinktur, läßt den Alkohol verdunsten und befeuchtet es nochmals mit einer Lösung von Kupfersulfat 1 : 2000. Hält man dies Papier über die zu untersuchende, mit Weinsäure erwärmte Masse, so tritt Blaufärbung ein. Tritt diese nicht ein, so ist Blausäure auszuschließen; tritt sie ein, so prüft man das Destillat in folgender Weise:

Der erste Anteil des Destillates, der gegebenfalls die Hauptmenge der Blausäure enthält, wird alkalisch gemacht und 2 Tropfen 5 % iger Eisenvitriollösung (kalt bereitet) zugesetzt; man kocht auf, setzt 2 Tropfen 1 % iger Eisenchloridlösung zu und säuert an. Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht ein blauer Niederschlag oder eine blaugrüne Färbung von Berliner Blau.

Phosphor- und Blausäure lassen sich gleichzeitig nachweisen, indem man das zu Untersuchende mit destilliertem Wasser zu einem Brei verrührt, mit Weinsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, wobei der Kolben nicht über $^1/_4$ angefüllt werden darf. Auf die Kolbenöffnung setzt man lose einen

mit 3 Einschnitten versehenen Kork, in denen je ein mit Silbernitrat und Guajakkuprisulfat getränkter Filtrierpapierstreifen befestigt sind, und erwärmt auf dem Wasserbade 15—20 Minuten auf 40—50° C. Schwärzt sich das Silberpapier, so deutet dies auf Phosphorsäure, jedoch darf kein Schwefelwasserstoff zugegen sein. Wird das Guajakkupferpapier blau, so liegt Blausäure vor.

Zu einem andern Teil des charakteristisch riechenden Destillates setzt man einen Tropfen Eisenchloridlösung. Eine Violettfärbung beweist

Phenol, Kresole, Kreosot.

Der Geruch des Destillates weist schon auf Chloroform hin. Zum Nachweis erhitzt man mit 2 Tropfen Anilin und 5 Tropfen konzentrierter Kalilauge. Ein furchtbarer Isonitrilgeruch beweist

Chloroform.

Tritt die Isonitrilreaktion beim Kochen ein, ohne daß Chloroformgeruch vorhanden war, so zeigt dies das Vorhandensein von

Chloralhydrat.

Zusatz von Chlorkalk gibt eine purpurviolette Farbe, Chloroform und Kalilauge Isonitrilgeruch:

Anilin.

Prüfung auf Alkaloide und ähnliche Stoffe.

Ein Teil der ursprünglichen Masse wird in einem großen Kolben mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohol gemischt und bis zur deutlich sauren Reaktion Weinsäure zugesetzt, dann $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, filtriert, der Rückstand mit Alkohol gewaschen, zum Sirup eingedampft, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung im Scheidetrichter abgehoben, filtriert, der Äther verdunstet. Dieser Extrakt enthält von wichtigen Giften Salizylsäure, Azetanilid und Antipyrin.

Ein Tropfen Eisenchlorid gibt violette Färbung:

Salizylsäure.

Chloroform und Kalilauge bei längerem Kochen Isonitrilgeruch:

Azetanilid.

1 Tropfen rauchender Salpetersäure grüne Färbung, geht bei Zusatz von noch 2 Tropfen in Rot über:

Antipyrin.

Der von der Ätherausschüttelung abgegossene Rückstand wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert.

Eine Probe des Ätherextrakts wird verdunsten gelassen. Öltröpfchen von starkem charakteristischem Geruch zeigen Koniin oder Nikotin.

Man nimmt mit wenig kaltem Wasser auf und erwärmt. Eine milchige Trübung zeigt:

Koniin.

Man nimmt das Öltröpfchen mit Äther auf, setzt etwas ätherische Jodlösung zu und läßt im verschlossenen Gefäß stehen. Nach einiger Zeit bilden sich rubinrote Nadeln (Roussinsche Kristalle):

Nikotin.

Der ganze Ätherauszug wird nun verdunsten gelassen.

Ein Körnchen des Rückstandes wird in einem Uhrgläschen mit 10—15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen, ein kleines Stückchen Kaliumbichromat zugesetzt und an das Glas angedrückt. Neigt man nun das Glas, so fließen blauviolette Streifen von dem Kriställchen ab. Charakteristisch für

Strychnin.

Ein Körnchen des Rückstandes in Wasser gelöst, in ein Auge geträufelt, zeigt mydriatische Wirkung:

Atropin.

Ein Körnchen in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst. Die Lösung zeigt blaue Fluroeszenz:

Chinin.

Oder:

Ein Körnchen in verdünnter Essigsäure gelöst, mit 5 Tropfen starkem Chlorwasser versetzt und mit Ammoniak übersättigt, gibt eine smaragdgrüne Farbe (Thalleiochinreaktion):

Chinin.

Die nun noch übrige wässerige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt, filtriert und der Chloroformauszug verdampft. Ein Körnchen des Rückstandes in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen und 1 Tropfen konzentrierter Salpetersäure zugesetzt. Die Flüssigkeit nimmt eine rotviolette, dann blaurot werdende, allmählich verschwindende Färbung an. Charakteristische (Husemannsche) Reaktion auf

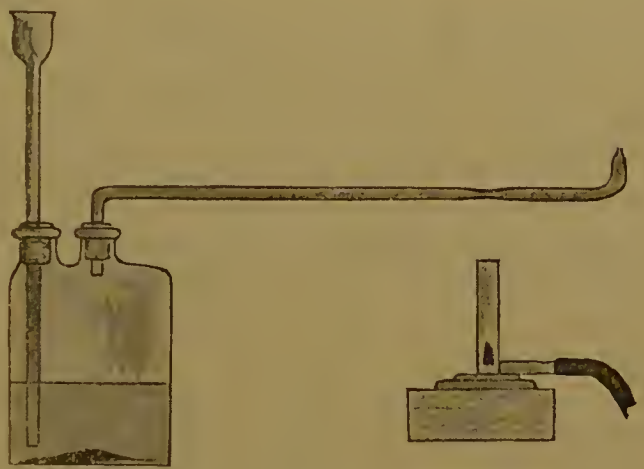
Morphin.

Ergibt die Untersuchung der Ätherextrakte kein Resultat, so schließt sich nunmehr die Untersuchung auf Metallgifte an. Dazu zerstört man die organische Substanz mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (s. o.) und leitet in eine Probe der filtrierten sauren Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Diesen Zeitpunkt erkennt man daran, daß die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln intensiv nach H_2S riecht. Entsteht ein Niederschlag, so wird die ganze Flüssigkeitsmenge in derselben Weise behandelt, der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in folgender Weise untersucht:

Ist der Niederschlag gelb, braun oder rot, so behandelt man ihn mit erwärmtem Schwefelammonium. Er wird sich auflösen. (Löst er sich nicht, so handelt es sich um eine Vergiftung mit Kadmiumsalzen, ein seltenes Ereignis.) Man versetzt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag fällt wieder aus. Ist er rot, so handelt es sich um Antimon (Brechwein-

stein oder Goldschwefel). Ist er gelbbraun, so wird es sich meist um Arsen handeln.

Zum sicheren Nachweis muß man sich des Marsh-schen Versuchs bedienen. In einem kleinen Kölbchen bringt man ein kleines Stückchen chemisch reines Zink mit einer kleinen Menge des zu untersuchenden Gemisches und etwas Salzsäure zusammen. Es entwickelt sich Wasserstoff, der aus dem event. vorhandenen Arsen Arsenwasserstoff bildet. Leitet man diesen Wasserstoff nun durch ein Rohr, das an einer Stelle verengt ist und erwärmt, nachdem das Rohr luftleer und ganz mit Wasserstoff gefüllt ist (etwa $^1/_4$ Stunde bei energischer Entwicklung) diese Stelle mit dem Bunsenbrenner, so bildet sich ein schwarzer Fleck (Arsenspiegel). Sehr empfindlicher, sicherer Nachweis.



Ist der H_2S Niederschlag schwarz, so kommt Quecksilber, Blei, Kupfer und Wismut in Frage. Man löst ihn in Salpetersäure.

1. Er löst sich nicht: Quecksilber.

Sicher nachweisen kann man das dadurch, daß man ihn in Königswasser (3 Teile HCl, 1 Teil HNO_3) löst und ein Stückchen blankes Kupferblech eintaucht. Dies überzieht sich dann mit einer weißen Schicht von Quecksilber.

2. Er löst sich:

Ein Teil der Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, eine intensive Blaufärbung beweist:

Kupfer.

Ein anderer Teil der Lösung wird mit viel Wasser versetzt: ein weißer Niederschlag beweist:

Wismut.

Die Lösung wird fast zur Trockne eingedampft, mit etwas kaltem Wasser aufgenommen. Auf Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol fällt ein weißer Niederschlag:

Blei.

Gibt Schwefelwassserstoff keinen Niederschlag, so macht man eine Probe alkalisch und setzt etwas Schwefelammonium zu. Ein weißer Niederschlag, der sich in Salzsäure wieder löst, zeigt die Anwesenheit von Zink.

Gibt Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keinen Niederschlag, aber Schwefelsäure eine weiße Fällung so liegt Bariumvergiftung vor.

Wir möchten noch bemerken, daß die relativ einfachen Methoden, die wir hier angeführt haben, wohl genügen, um im allgemeinen dem praktischen Arzt eine Auffindung eines Giftstoffes zu ermöglichen, daß aber zum bindenden (gerichtlichen) Nachweis genauere Methoden existieren, auf die wir natürlich hier nicht eingehen konnten.

Will man sich nur schnell orientieren, so verfährt man umgekehrt. Man prüfe in einer kleinen Probe nach dem Aufkochen und Filtrieren erst auf Schwermetalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und bei Abwesenheit derselben versetze man eine Probe mit einigen Tropfen einer 20 % igen Phosphorwolframsäurelösung, eine andere mit Kaliumquecksilberjodid (Neßlers Reagens), eine dritte mit einigen Tropfen einer 1 % igen Platinchloridlösung. Geben alle diese Stoffe Niederschläge, so ist starker Verdacht auf eine Alkaloidvergiftung, und es muß nun genauere Untersuchung folgen.

Chemische Untersuchung des Blutes.

So wichtig die histologische Untersuchung des Blutes ist, so wenig hat bis jetzt seine chemische Analyse klinische Bedeutung erlangt. Wir wollen sie deshalb nur in ihren Grundzügen besprechen.

Von der Bestimmung normaler Bestandteile hat nur die quantitative Hämoglobinbestimmung klinisches Interesse. Doch wird sie nicht nach eigentlich chemischen Methoden ausgeführt, bedarf außerdem besonderer komplizierter Apparate, die zu beschreiben hier sehr weit führen würde, an deren Hand sie aber ohne weiteres auszuführen ist. Wir verzichten aber darauf, die verschiedenen Methoden (Hoppe-Seylers Doppelpipette, Fleischls Hämometer, die Gowerschen Röhrchen usw.) hier zu schildern.

Nachweis von pathologischen Substanzen im Blut.

Harnsäurebestimmung nach v. Jaksch.

200 ccm Blut (durch Schröpfen entnommen) werden auf einen Liter verdünnt, im Wasserbade erwärmt, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, bis die Reaktion schwach sauer ist, nach halbstündigem Digerieren filtriert und der Rückstand mehrfach mit heißem Wasser gewaschen. Die Filtrate werden nochmals angesäuert, auf ca. 300 ccm eingedampft und durch Chlorammonium die Harnsäure ausgeschieden (s. bei Harn), die man dann leicht durch ihre Kristallform mikroskopisch oder durch die Murexidprobe chemisch identifizieren kann. Dazu nimmt man ein Körnchen der ausgeschiedenen Harnsäure; bringt es auf ein Porzellantiegeldeckelchen und erhitzt es mit einem Tropfen Salpetersäure bis zur Trockene. Befeuchtet man es dann mit Ammoniak, so färbt es sich blutrot. Natürlich kann man auch die Harnsäure nach einer der bei Harn angegebenen Methoden quantitativ bestimmen.

Traubenzucker.

Man versetzt das Blut mit einigen Kristallen schwefelsauren Ammons, rührt kräftig um und filtriert. Nun muß das Filtrat eiweißfrei sein. Dann macht man eine der Traubenzuckerreaktionen.

Azeton kann man durch Destillation des Blutes und eine der üblichen Azetonproben nachweisen.

Kohlenoxyd im Blut weist man nach, indem man das Blut mit einer 10%igen Natronlauge erwärmt. Dabei färbt sich das Gemisch zinnoberrot, während normales Blut eine bläulich-grüne Färbung annimmt (Hoppe-Seyler).

Fäzes.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Der gewogene Kot wird erst mit warmem Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird, um die bei alkalischer Reaktion eintretende faulige Zersetzung und damit Stickstoffverluste zu vermeiden, tüchtig durchgemischt, um eine gleichmäßige Verteilung zu erzielen, dann auf dem Wasserbade unter fleißigen Umrühren eingedampft und schließlich im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Die so erhaltene lufttrockene Masse wird im Mörser fein zerrieben, eine genau gewogene Menge davon, 2—3 g, in einen trockenen Kjeldahlkolben gebracht und nach Kjeldahl mit Schwefelsäure und einem Tropfen Quecksilber verascht. Die weitere Bestimmung folgt dann genau der Kjeldahlmethode (s. d.).

Pepton (v. Jaksch).

Fäzes mit viel Wasser gemengt, aufgekocht, heiß filtriert, mit Essigsäure und 1 Tropfen Ferrozyankalium noch auf Eiweiß geprüft. Gibt es noch eine Trübung (event. Muzin), so wird mit einigen Tropfen Bleiazetatlösung versetzt, nochmals filtriert und nun das Pepton wie im Harn (s. d.) nachgewiesen.

Gallensäuren kann man bei reichlicher Anwesenheit direkt im wässerigen Auszug durch die Pettenkofersche Probe nachweisen.

Man versetze eine Probe des Auszugs vorsichtig mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und setze einige Tropfen einer 20%igen Rohrzuckerlösung zu. Dann färbt sich die Lösung violett.

Fett. Um die Fettausscheidung zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen:

Man gibt zugleich mit der Nahrung, deren Resorption man prüfen will, pulverisierte Tierkohle, an deren schwarzer Farbe man den zu untersuchenden Stuhl erkennt. Diesen sondert man ab, bringt ihn in eine Schale und trocknet in der oben unter Stickstoffbestimmung angegebenen Weise. Von der so erhaltenen lufttrocknen Substanz bringt man 10 g in einen Soxhletschen Apparat und extrahiert mit absolutem Alkohol 6—8 Stunden; den Alkohol gießt man ab und extrahiert wiederum mit Chloroform so lange, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr färbt. Der alkoholische, sowie der Chloroformauszug werden auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand in absolutem Äther oder niedrig siedendem Petroleumäther (50° C) gelöst, die Lösung filtriert und nach dem Verdunsten getrocknet und gewogen.

Gallenfarbstoff, der im normalen Stuhl nie vorkommt, ist durch die Gmelinsche Reaktion leicht zu erkennen.

Sekrete, Transsudate usw.

Speichel:

Prüfung auf diastatisches Ferment:

(v. Jaksch.) 5 ccm Speichel werden mit der zehnfachen Menge einer verdünnten Stärkelösung versetzt und das Gemisch eine Stunde lang in ein 40 bis 50° warmes Wasserbad gesetzt. Bei Anwesenheit von diastatischem Ferment ist in dem Gemisch deutlich Traubenzucker nachzuweisen.

Proteinstoffe. Auf Zusatz von Essigsäure bildet sich ein Niederschlag, der aus Muzin besteht. In Gegenwart von Eiweiß trübt sich das Filtrat beim Kochen, sowie auf Zusatz von Ferrozyankalium.

Sputum. Den Eiweißgehalt kann man annähernd bestimmen durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (s. d.) und Multiplikation mit 6,25.

Fettsäuren findet man durch Destillation des mit Phosphorsäure angesäuertem Sputums wie im Magensaft. Die nicht flüchtigen Fettsäuren (Stearinsäure usw.) kann man durch Ätherextraktion darstellen (im Soxhletapparat s. o.).

In Exsudaten seröser Natur kann man die Eiweißstoffe nach den gewöhnlichen Methoden (s. bei Harn) nachweisen. Nach Entfernung der Eiweißkörper kann man sie dann auf Traubenzucker, Harnsäure nach den dafür üblichen Methoden untersuchen. In Transsudaten findet man viel Eiweiß.

Echinokokkenszysten enthalten viel Kochsalz, das nach Entfernung des Eiweißes durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung bestimmt werden kann, am einfachsten nach der Mohrschen Methode (s. bei Harn).

Untersuchung der Milch.

Für den Praktiker kommen in Frage: Untersuchung tierischer Milch auf Gifte und Verwässerung, und eventuell Untersuchung von Ammenmilch.

Den Wasserzusatz der Milch kann man durch die Herabsetzung des spezifischen Gewichts mittels des Aräometers erkennen. Das spezifische Gewicht der Milch darf nicht unter 1025 gehen. Sehr bequem erkennt man den Zusatz von Brunnenwasser zur Milch daran, daß solche Milch stets die Salpetersäurereaktion mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure gibt. 1 Tropfen Milch mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einem kleinen Körnchen Diphenylamin erwärmt, färbt sich intensiv blau. Die Salpetersäure stammt natürlich aus dem Wasser, das

stets Spuren davon enthält, während reine Milch sie nie zeigt.

Auf Gifte untersucht man die Milch genau so wie den Mageninhalt (s. d.).

In bezug auf Ammenmilch muß mitunter vom Arzt ein Urteil über die Qualität der Milch abgegeben werden, dazu müßte er ihren Prozentgehalt an Eiweiß, Fett und Milchzucker bestimmen.

Das Eiweiß bestimmt man in genügender Annäherung dadurch, daß man den Stickstoffgehalt der Milch nach Kjeldahl bestimmt. 10—15 ccm der gut umgeschüttelten Milch werden nach Kjeldahl verbrannt und weiter wie üblich verfahren; durch Multiplikation mit 6,34 findet man den Eiweißgehalt bei Frauenmilch und mit 6,37 bei Kuhmilch.

Der Milchzucker wird durch Titration mit Fehlingscher Lösung ganz analog dem Verfahren beim Harn bestimmt. 1 ccm Lösung entspricht 0,134 g Milchzucker.

Zur Fettbestimmung gibt es genaue Methoden, die für den Praktiker zu umständlich sind. Zur annähernden Bestimmung dienen einige bequeme Verfahren, von denen wir folgende angeben.

a) Fettbestimmung mit dem Feserschen Laktoskop. Man gießt 4 ccm Milch in ein Glasgefäß und verdünnt nun so lange mit Wasser, bis die schwarzen Striche an einem Milchglasstab, den man hineintaucht, gerade sichtbar werden. Dann liest man direkt an der am Glasgefäß angebrachten empirischen Graduierung den Fettgehalt ab.

b) Die aräometrische Methode von Soxhlet besteht darin, daß man genau gemessene Mengen Milch, Kalilauge und Äther zusammen schüttelt, wobei sich das Fett vollständig in Äther löst und die ätherische Lösung sich nach kurzem Stehen an der Oberfläche sammelt. Da nun das spezifische Gewicht der abgeschiedenen Ätherfettlösung im Verhältnis zu der aufgenommenen Fettmenge steht, so kann man aus dem

spezifischen Gewicht den Fettgehalt der Ätherfettlösung resp. Milch nach einer zu diesem Zwecke bestimmten Tabelle ermitteln.

Fettgehalt der Milch in Gewichtsprozenten nach dem spez. Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° C nach Soxhlet.[1])

Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %
		24,2	0,30	27,4	0,59	30,6	0,88	33,8	1,17	37,0	1,47
21,1	0,00	24,3	0,30	27,5	0,60	30,7	0,89	33,9	1,18	37,1	1,48
21,2	0,01	24,4	0,31	27,6	0,60	30,8	0,90	34,0	1,19	37,2	1,49
21,3	0,02	24,5	0,32	27,7	0,61	30,9	0,91	34,1	1,20	37,3	1,50
21,4	0,03	24,6	0,33	27,8	0,62	31,0	0,92	34.2	1,21	37,4	1,51
21,5	0,04	24,7	0,34	27,9	0,63	31,1	0,93	34,3	1 22	37,5	1,52
21,6	0,05	24,8	0,35	28,0	0,64	31,2	0,94	34,4	1,23	37,6	1,53
21,7	0,06	24,9	0,36	28,1	0,65	31,3	0,95	34,5	1,24	37,7	1,54
21,8	0,07	25,0	0,37	28,2	0,66	31,4	0,95	34,6	1,24	37,8	1,55
21,9	0,08	25,1	0,38	28,3	0,67	31,5	0,96	34,7	1,25	37,9	1,56
22,0	0,09	25,2	0,39	28,4	0,68	31,6	0,97	34,8	1,26	38,0	1,57
22,1	0,10	25,3	0,40	28,5	0,69	31,7	0,98	34,9	1,27	38,1	1.58
22,2	0,11	25,4	0,40	28,6	0,70	31,8	0,99	35,0	1,28	38,2	1,59
22,3	0,12	25,5	0,41	28,7	0,71	31,9	1,00	35,1	1,29	38,3	1,60
22.4	0,13	25,6	0,42	28,8	0,72	32,0	1,01	35,2	1,30	38,4	1.61
22,5	0,14	25,7	0,43	28,9	0,73	32,1	1,02	35,3	1,31	38,5	1.62
22,6	0,15	25,8	0,44	29,0	0,74	32,2	1,03	35,4	1,32	38,6	1,63
22,7	0,16	25,9	0,45	29,1	0,75	32,3	1,04	35,5	1,33	38,7	1,64
22,8	0,17	26,0	0,46	29,2	0,76	32,4	1,05	35,6	1,33	38,8	1,65
22,9	0,18	26,1	0,47	29,3	0,77	32,5	1,05	35,7	1,34	38,9	1,66
23,0	0,19	26,2	0,48	29,4	0,78	32,6	1,06	35,8	1,35	39,0	1,67
23,1	0,20	26,3	0,49	29,5	0,79	32,7	1,07	35,9	1,36	39,1	1,68
23,2	0,21	26,4	0,50	29,6	0,80	32,8	1,08	36,0	1,37	39,2	1,69
23,3	0,22	26,5	0,50	29,7	0,80	32,9	1,09	36,1	1,38	39,3	1,70
23,4	0,23	26,6	0,51	29,8	0,81	33,0	1,10	36,2	1,39	39,4	1.71
23,5	0,24	26,7	0,52	29,9	0,82	33,1	1,11	36,3	1,40	39,5	1,72
23,6	0,25	26,8	0,53	30,0	0,83	33,2	1,12	36,4	1,41	39,6	1,73
23,7	0,25	26,9	0,54	30,1	0,84	33,3	1,13	36,5	1,42	39,7	1,74
23,8	0,26	27,0	0,55	30,2	0,85	33,4	1,14	36,6	1,43	39,8	1,75
23,9	0,27	27,1	0,56	30,3	0,86	33,5	1,15	36,7	1,44	39,9	1.76
24,0	0,28	27,2	0,57	30,4	0,87	33,6	1,15	36,8	1,45	40,0	1,77
24,1	0,29	27,3	0,58	30,5	0,88	33,7	1,16	36,9	1,46	40,1	1,78

[1]) Anstatt der vollständigen Zahlen für das spezifische Gewicht sind entsprechend den Angaben der Spindel-Skala nur die 2., 3. und 4. Dezimalstelle hier angeführt und entspricht z. B. die Zahl 43,0 dem spezifischen Gewicht 0,7430.

Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %
40,2	1,79	44,6	2,25	48,9	2,75	53,2	3,27	57,5	3,82	61,8	4,44
40,3	1,80	44,7	2,26	49,0	2,76	53,3	3,28	57,6	3,84	61,9	4,46
40,4	1,81	44,8	2,27	49,1	2,77	53,4	3,29	57,7	3,85	62,0	4,47
40,5	1,82	44,9	2,28	49,2	2,78	53,5	3,30	57,8	3,87	62,1	4,48
40,6	1,83	45,0	2,30	49,3	2,79	53,6	3,31	57,9	3,88	62,2	4,50
40,7	1,84	45,1	2,31	49,4	2,80	53,7	3,33	58,0	3,90	62,3	4,52
40,8	1,85	45,2	2,32	49,5	2,81	53,8	3,34	58,1	3,91	62,4	4,53
40,9	1,86	45,3	2,33	49,6	2,83	53,9	3,35	58,2	3,92	62,5	4,55
41,0	1,87	45,4	2,34	49,7	2,84	54,0	3,37	58,3	3,93	62,6	4,56
41,1	1,88	45,5	2,35	49,8	2,86	54,1	3,38	58,4	3,95	62,7	4,58
41,2	1,89	45,6	2,36	49,9	2,87	54,2	3,39	58,5	3,96	62,8	4,59
41,3	1,90	45,7	2,37	50,0	2,88	54,3	3,40	58,6	3,98	62,9	4,61
41,4	1,91	45,8	2,38	50,1	2,90	54,4	3,41	58,7	3,99	63,0	4,63
41,5	1,92	45,9	2,39	50,2	2,91	54,5	3,43	58,8	4,01	63,1	4,64
41,6	1,93	46,0	2,40	50,3	2,92	54,6	3,45	58,9	4,02	63,2	4,66
41,7	1,94	46,1	2,42	50,4	2,93	54,7	3,46	59,0	4,03	63,3	4,67
41,8	1,95	46,2	2,43	50,5	2,94	54,8	3,47	59,1	4,04	63,4	4,69
41,9	1,96	46,3	2,44	50,6	2,96	54,9	3,48	59,2	4,06	63,5	4,70
42,0	1,97	46,4	2,45	50,7	2,97	55,0	3,49	59,3	4,07	63,6	4,71
42,1	1,98	46,5	2,46	50,8	2,98	55,1	3,51	59,4	4,09	63,7	4,73
42,2	1,99	46,6	2,47	50,9	2,99	55,2	3,52	59,5	4,11	63,8	4,75
42,3	2,00	46,7	2,49	51,0	3,00	55,3	3,53	59,6	4,12	63,9	4,77
42,4	2,01	46,8	2,50	51,1	3,01	55,4	3,55	59,7	4,14	64,0	4,79
42,5	2,02	46,9	2 51	51,2	3,03	55,5	3,56	59,8	4,15	64,1	4,80
42,6	2,03	47,0	2,52	51,3	3,04	55,6	3,57	59,9	4,16	64,2	4,82
42,7	2,04	47,1	2,54	51,4	3,05	55,7	3,59	60,0	4,18	64,3	4,84
42,8	2,05	47,2	2,55	51,5	3,06	55,8	3,60	60,1	4,19	64,4	4,85
42,9	2,06	47,3	2,56	51,6	3,08	55,9	3,61	60,2	4,20	64,5	4,87
43,0	2,07	47,4	2,57	51,7	3,09	56,0	3,63	60,3	4,21	64,6	4,88
43,1	2,08	47,5	2,58	51,8	3,10	56,1	3,64	60,4	4,23	64,7	4,90
43,2	2,09	47,6	2,60	51,9	3,11	56,2	3,65	60,5	4,24	64,8	4,92
43,3	2,10	47,7	2,61	52,0	3,12	56,3	3,67	60,6	4,26	64,9	4,93
43,4	2,11	47,8	2,62	52,1	3,14	56,4	3,68	60,7	4,27	65,0	4,95
43,5	2,12	47,9	2,63	52,2	3,15	56,5	3,69	60,8	4,29	65,1	4,97
43,6	2,13	48,0	2,64	52,3	3,16	56,6	3,71	60,9	4,30	65,2	4,98
43,7	2,14	48,1	2,66	52,4	3,17	56,7	3,72	61,0	4,32	65,3	5,00
43,8	2,16	48,2	2,67	52,5	3,18	56,8	3,73	61,1	4,33	65,4	5,02
43,9	2,17	48,3	2,68	52,6	3,20	56,9	3,74	61,2	4,35	65,5	5,04
44,0	2,18	48,4	2,70	52,7	3,21	57,0	3,75	61,3	4,36	65,6	5,05
44,1	2,19	48,5	2,71	52,8	3,22	57,1	3,76	61,4	4,37	65,7	5,07
44,2	2,20	48,6	2,72	52,9	3,23	57,2	3,78	61,5	4,39	65,8	5,09
44,3	2,22	48,7	2,73	53,0	3,25	57,3	3,80	61,6	4,40	65,9	5,11
44,4	2,23	48,8	2,74	53,1	3,26	57,4	3,81	61,7	4,42	66,0	5,12
44,5	2,24										

Untersuchung des Trinkwassers.

Den Praktiker interessiert ausschließlich der Nachweis abnormer und schädlicher Substanzen im Trinkwasser.

1. Salpetersäure. 1 ccm Wasser wird in einem Porzellanschälchen mit einem Körnchen Diphenylamin versetzt und dann mit 10—15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Blaufärbung beweist Salpetersäure.

Geringe Mengen sind in jedem Wasser enthalten. Nur wenn die Probe sehr intensiv ist, ist der Gehalt schädlich.

2. Salpetrige Säure. Man füllt ein Reagensglas halb mit Wasser, setzt 1 ccm Chlorzinkstärkelösung und 1 ccm einer Jodkalilösung 1:400 zu, ferner 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und läßt $^1/_2$ Stunde stehen. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure wird Jod frei gemacht und färbt die Stärke blau. Salpetrige Säure darf in keinem Trinkwasser vorhanden sein.

3. Ammoniak. 10 Tropfen Neßlersches Reagens (Jodquecksilber in Jodkalilösung aufgelöst) gibt binnen 10 Minuten einen rotgelben Niederschlag oder bei sehr geringen Mengen eine Gelbfärbung des Wassers. Ammoniak darf ebenfalls im Trinkwasser nicht nachweisbar sein.

Verzeichnis und Darstellung der nötigen Reagentien.

Allgemeine Reagentien:

Säuren.

Schwefelsäure, konzentriert, spez. Gew. 1,84 .	500,0
„ verdünnt 1:4	500,0
Salzsäure, rauchend, spez. Gew. 1,19	500,0
„ konzentriert, spez. Gew. 1,12 . . .	500,0
„ verdünnt, spez. Gew. 1,10	500,0
„ roh	500,0
Salpetersäure, rot rauchend, spez. Gew. 1,52 .	500,0

Salpetersäure, konzentriert, spez. Gew. 1,4 . . 500,0
„ gewöhnliche, spez. Gew. 1,2 . . 500,0
(In Flaschen mit Glasstöpseln aufzubewahren.)
Eisessig (Ac. acet. glaciale) 250,0
Essigsäure 50 % ig 500,0
„ 10 % ig 500,0
Weinsäure 100,0
Oxalsäure 5 % 100,0
Phosphorsäure 100,0
Phosphorwolframsäure 20 % 100,0
Phosphormolybdänsäure 5 % 100,0

Basen.

Ätzkali in Stangen 500,0
Kalilauge, rein, 33 % ig 1000,0
„ „ 10 % ig 500,0
Ätznatron in Stangen 500,0
Natronlauge 10 % ig 500,0
Ammoniak 500,0
Ätzbarytlösung 20 % ig 250,0
Kalkwasser 500,0
Kalkmilch 500,0

Salze.

Kalium carbon. puriss. 100,0
„ nitricum 100,0
„ jodatum 50,0
„ chromicum 5 % 100,0
„ chloricum 100,0
„ sulfuric. cryst. 250,0
„ sulfocyanat (Rhodankalium) 5 % . . 100,0
„ ferrocyanat. (gelb. Blutlaug.) 5 % . . 100,0
Natrium chloratum 100,0
„ carbonicum decalcinatum 100,0
„ nitroprussicum 5 % 100,0
Ammonium sulfuricum 250,0
„ chloratum 1000,0

Ammonium molybdaenicum 5%	100,0
„ nitricum	250,0
Barium carbonicum	100,0
Barium chloratum 5%	100,0
Ferrum sulfuricum 5%	100,0

(fest zugestopft, im Dunkeln zu bewahren)

Ferrum sesquichloratum (Eisenchlorid) 5%	100,0
Plumbum aceticum 20%	100,0
„ 10%	100,0
Liquor Plumbi acetici (Bleiessig)	250,0
Cuprum sulfuricum 10%	100,0
Argentum nitricum 10%	100,0
Platin chloratum 1%	50,0

Organische Stoffe.

Alkohol absolutus	1000,0
Alkohol 92% (Spiritus)	1000,0
Äther absolutus	1000,0
Amylalkohol	100,0
Schwefelkohlenstoff	100,0
Petroleumäther	50,0
Chloroform	100,0
Anilin	10,0
Diphenylamin	5,0
Guajaktinktur alkohol. 3%	50,0

Diverses.

Kalium metallicum	10,0
Zink, chemisch rein	50,0
Tinctura Jodi officinalis	50,0
Solutio Jodi in Kalio jodato (Lugolsche Lösung)	100,0
Alkohol. Kalilauge	100,0
Gelbes Schwefelammon.	100,0
Aqua Chlori offic.	100,0
Talkum	100,0
Schwefeleisen (zur Entwicklung von H_2S)	1000,0
Braunstein, fein gepulvert	100,0

Lösungen zur Maßanalyse.

1. Indikatoren.

Phenolphtalein
Tropaeolin 00 } 1% Alkohol.
Rosolsäure

Dimethylamidoazobenzol (Methylorange) 0,5% Alkohol.
Alizarin 1% wässerig.
Lackmustinktur 1 mg im ccm.
Kongorot 4 g im Liter 50%igen Alkohols.

2. Normallösungen.

1/10 N. Oxalsäure 6,3 mg im ccm.
„ Salzsäure 3,65 im ccm.
„ Schwefelsäure 4,9 mg im ccm.
„ Natronlauge 4,0 mg im ccm.
„ Silbernitrat 14,35 im ccm.
Kaliumpermanganatlösung 3,16 mg im ccm.

Die Normallösungen sind im Handel zu haben und daraus sind die 1/10 Normallösungen dadurch herzustellen, daß man 100 ccm aus einer Bürette in einen Maßkolben von 1 l einfließen läßt und dann auf 1000 auffüllt. Die Normallösungen müssen stets genau aufeinander eingestellt sein; 1 ccm der einen muß 1 ccm der andern entsprechen, sonst gehen sie ihres Hauptvorzugs, der großen Bequemlichkeit, verlustig.

Reagentien für spezielle Zwecke[1]).

Harnanalyse.

Phosphatbestimmung:

1. Natrii acetic. puriss. cryst.
Acid. acet. glacial āā 100,0.
solve in aq. dest. 900,0,
auf 1 l auffüllen.

---

[1]) Eine Reihe weiterer Spezialreagentien siehe bei den einzelnen Methoden.

2. 20,3 g trockenes, reines Uranoxyd in 50% Essigsäure gelöst, dann mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

3. Kochenillekörner 3 g werden mit
Alkohol 50,0.
Aq. destill. 200,0,
in der Kälte behandelt und filtriert.

Obermayersches Reagens (Indigoblau).

Ferri sesquichlorat. 2,0.
Acid. mur. conc. (1,19) ad 1000,0.

Millonsches Reagens (Albumen).

Quecksilber 10,0.
Salpetersäure (s. G 1,4) 20,0.
Kalt schütteln, erwärmen, nach völliger Lösung Aq. destill. 40,0, 3 Stunden stehen lassen, filtrieren.

Esbachsches Reagens (Albumen).

Acid. picrinic. 10,0.
Acid. citric. 20,0.
solve in aq. destill. 900,0,
auf 1000 auffüllen.

Diazoreagentien (Ehrlich).

1. Natr. sulfanilic. 1,0.
Ac. muriatic. 3,0.
Aq. destill. ad 50,0.
2. Natrii nitrosi 0,3.
Aq. destill. ad 100,0.

Fehlingsche Lösungen (Traubenzucker), müssen unter Anwendung der analytischen Wage hergestellt werden, sind also käuflich zu erwerben.

Böttger-Nylandersche Mischung (do.).

Bismuth. subnitric 2,0.
Seignettesalz 4,0.
Natronlauge (8%) ad 100,0.

Knappsche Quecksilberlösung.

Cyanquecksilber 10 g.
Natronlauge (spez. Gew. 1,145) 100 ccm.
Aq. destillata ad 1000.

Pavy-Kumagawa-Suto-Lösung.

a) Kupfersulfatlösung:
Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) 4,278 g.
Aqua destillata 1000 ccm.

b) Weinsäurelösung:
Seignettesalz 21 g.
Ätzkali 21 g.
Ammoniaklösung (D = 0,888) 360 ccm.
Destilliertes Wasser ad 1000 ccm.

Bangsche Lösung.

a) Kupferlösung:
Kaliumbikarbonat 100 g.
Kaliumkarbonat 500 g.
Rhodankalium 400 g.
Aqua destillata 1500 ccm.
Zu dieser Lösung fügt man hinzu:
Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) 25 g in.
Aqua destillata 150 ccm.
Aqua destillata ad 2000 ccm.

b) Hydroxylaminlösung:
Rhodankalium 200 g.
Aqua destillata 1500 ccm.
Zu dieser Lösung fügt man hinzu:
Hydroxylaminsulfat 6,55 g.
Aqua destillata ad 2000 ccm
und filtriert.

Hühnerfeldsches Reagens (Blut).

3 % alkohol. Guajaktinktur
altes Terpentinöl āā 50,0.
Alkoholische Chlorzinklösung (gesättigt) mit etwas Ammoniak versetzt (Urobilin) 100,0.

Phlorogluzin-Vanillin.

Günzburgsches Reagens.

1. Phlorogluzin 1,0.
   Alkohol absol. ad 10,0.
2. Vanillin 0,5.
   Alkohol ad 10,0.

Die Lösungen zur Lüttkeschen Salzsäurebestimmung müssen ebenfalls mit Hilfe einer analytischen Wage angefertigt werden:

1. Argent. nitric. 17,5.
   Acid. nitric. (25 %) 900,0.
   Liq. ferri sulfur. oxyd. 50,0,
auf 1000 auffüllen.
2. Ammon. sulfocyanat. 7,6.
   Aq. destill. ad 1000,0.

Uffelmannsches Reagens (Milchsäure).

Acid. carbol. (5 %) 10,0.
Ferri sesquichlor (5 %) 2,0.
Aq. destill. 25,0.

Neßlers Reagens.

50 g Kaliumjodid löst man in 50 ccm heißem Wasser, versetzt mit konzentrierter Quecksilberlösung, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 150 g Kalihydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch 5 ccm Quecksilberchloridlösung hinzu und dekantiert nach dem Absetzen.

Nötige Utensilien.

Außer den für jedes chemische Arbeiten nötigen Glassachen: Reagensgläser mit Stativ, Reagenzhalter, Bechergläser, Standkolben, Erlenmeyerkolben, Uhrgläser, Trichter, ferner Porzellanschalen, Kautschukschläuchen, Quetschhähnen, Glasröhren, Korken und

Kautschukstopfen, Korkbohrer, Stativen usw. usw. sind für die hier angegebenen Methoden nötig:

4 Büretten à 50 ccm in $^1/_{10}$ Teilung (am besten mit Quetschhahn).

Ein Liebigscher Kühler
2—3 Rundkolben aus hartem Glas mit langem Hals (Kjeldahlkolben) } Kjeldahl.

Ein Glasdreifuß
Eine Glasglocke
Eine Milchglasplatte } Schlösing.

Meßzylinder zu 10, 100, 1000.
Meßkolben von 500, 1000.
Ein Scheidetrichter zu 250 ccm.
Ein „ zu 1500 ccm.
Hornlöffel.
Spatel.
Ein Silbertiegel.
Ein Platinblech.
Eine Platinschale 50 ccm Inhalt.
Gehärtete Filter
Aschefreie Filter } von 10 cm Durchmesser.
Rotes und blaues Lackmuspapier.
Esbachs Albuminimeter.
Fesers Laktoskop.
Lohnsteins Präzisionssaccharometer.
Ein Satz Aräometer von 1000—1050.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Allgemeine Pathologie und allgemeine patholog. Anatomie. Prof. **R. Oestreich.** 44 Abbildungen und 11 Tafeln in Dreifarbendruck. M. 13.—, geb. M. 14.20

Anatomische Tabellen für Präparierübungen und Repetitionen. **Dr. C. Walter.** Heft I/II. Geb. M. 6.40

Arzneistoffe, unorgan., Vorlesungen über Wirkung und Anwendung. Geh.-Rat Prof. **H. Schulz.** M. 8.—, geb. M. 9.—

Ataxie, Anleitung zur Übungsbehandlung. Geh.-Rat Prof. **A. Goldscheider.** *2. Auflage.* 115 Abbildungen. Geb. M. 4.—

Augenheilkunde, Einführung. Geh.-Rat Prof. **Hirschberg.**
I. Hälfte. 112 Abbildungen. M. 8.—
II. Hälfte. 1. Abt. 113 Abbildungen und Titelbild. M. 9.—

Bakteriologie, Einführung in das Studium der. Geh.-Rat Prof. **C. Günther.** 93 Photogramme. *6. Auflage.* M. 13.—, geb. M. 15.80

Berufsgeheimnis des Arztes. Dr. S. Placzek. *3. Auflage.* M. 3.40

Chemie, physikalische, Grundriß. Priv.-Doz. **M. Roloff.** 13 Abbildungen. M. 5.—, geb. M. 6.—

Cystoskopie, Handbuch. Prof. **L. Casper.** 172 Abbildungen und 22 farbige Tafeln. *3. Auflage.* Geb. M. 25.—

Diät, die vegetarische. Prof. **A. Albu.** M. 4.—

Elektrizitätslehre für Mediziner. (Elektrodiagnostik, Elektrotherapie und Röntgenwissenschaft.) St.-A. **Dr. W. Guttmann.** 263 Abbildungen und 2 Tafeln. M. 4.80, geb. M. 5.80

Entwicklungsgeschichte des Menschen, Kompendium. Prof. **L. Michaelis.** 50 Abbild. und 2 Tafeln. *4. Aufl.* Geb. M. 4.—

Geburtshilflicher Operationskurs, Leitfaden. Geh.-Rat Prof. **A. Döderlein.** *9. Auflage.* 167 Abbildungen. Geb. M. 4.—

Geburtsh.-gynäk. Untersuchung, Leitfaden. Prof. **K. Baisch.** 80 farbige Abbildungen. Geb. M. 5.40

Gerichtliche Medizin, Grundriß. Med.-Rat **Dr. Rob. Gottschalk.** *3. Auflage.* Geb. M. 6.—

Geschlechtskrankheiten, Lehrbuch. San.-Rat **Dr. M. Joseph.** *6. Auflage.* 65 Abbildungen, 1 schwarze und 3 farbige Tafeln nebst Anhang von Rezepten. M. 7.20, geb. M. 8.20

Gonorrhoe, chronische, der männl. Harnröhre. Prof. **Oberländer** und Prof. **Kollmann.** *2. Auflage.* 175 Abbildungen und 7 farbige Tafeln. M. 20.—, geb. M. 21.50

Gonorrhoe, des Mannes, ihre Komplikationen. San.-Rat **Dr. Wossidlo.** 54 Abbild. und 8 farbige Tafeln. M. 12.—, geb. M. 13.—

Gynäkologischer Operationskurs, Leitfaden. **Dr. G. Orthmann.** *2. Auflage.* 96 zum Teil farbige Abbildungen. Geb. M. 4.50

Hämatologie des prakt. Arztes. Prof. **E. Grawitz.** 13 Abbildungen und 6 farbige Tafeln. Geb. M. 6.80

Hautkrankheiten, Lehrbuch. San.-Rat **Dr. M. Joseph.** *7. Auflage.* 82 Abbild., 5 farb. Tafeln u. 252 Rezepte. M. 7.—, geb. M. 8.—

Hydrotherapie, Lehrbuch. **Dr. B. Buxbaum.** *2. Auflage.* 34 Abbildungen und 24 Tabellen. M. 8.—, geb. M. 9.—

Immunodiagnostik und Immunotherapie, Methode der. **Dr. J. Citron.** *2. Auflage.* 30 Abbildungen, 2 farbige Tafeln und 8 Kurven. Geb. ca. M. 6.60

Kinderheilkunde, Kompendium. San.-Rat **Dr. Berwald.** Geb. M. 6.—

Lichtbehandlung, Kompendium. **Dr. H. E. Schmidt,** 20 Abbildungen. Geb. M. 2.—

Magenkrankheiten, Diagnostik und Therapie. Prof. **J. Boas.** *6. Auflage.* 62 Abbildungen und 6 farbige Tafeln. Geb. M. 17.—

Massage, Technik. Prof. **J. Zabludowski.** 80 Abbildungen. *3. Auflage,* bearbeitet von **Dr. Eiger,** Berlin. M. 4.—, geb. M. 5.—

Medizinische Diagnostik zur bakteriologischen, chemischen und mikroskopischen Untersuchung menschlicher Sekrete und Exkrete. **Dr. C. S. Engel.** 156 Abbildungen. Geb. M. 8.—

Mikroskopische Technik in der ärztlichen Sprechstunde. **Dr. P. Meissner.** *2. Auflage.* 32 teils farb. Abbild. Geb. M. 2.20

Nervenpunkte, ihre Entstehung, Bedeutung und Behandlung mittels Nervenmassage. Oberstabsarzt **Dr. Cornelius.** *2. Auflage.* M. 2.—

Nervensystem, Anatomie und Physiologie. Prof. **A. Bethe.** 95 Abbildungen und 2 Tafeln. M. 13.50, geb. M. 14.50

Neurologie, Einführung. **Dr. Th. Becker.** Geb. M. 4.—

Ohrenheilkunde, Lehrbuch. Prof. **L. Jacobson** und **Dr. L. Blau.** *3. Auflage.* 345 Abbild. auf 19 Tafeln. Geb. M. 18.—

Pathologie, klinische, des Blutes. Prof. **E. Grawitz.** 45 Abbildungen und 7 farbige Tafeln. *4. Aufl.* M. 30.—, geb. M. 32.50

Physik, Grundriß. St.-A. **Dr. W. Guttmann.** *7.—9. Auflage.* 145 Abbildungen. M. 3.—, geb. M. 3.80

Physikalische Therapie, Kompendium. **Dr. B. Buxbaum.** 73 Abbildungen. M. 8.—, geb. M. 9.—

Physiologie, allgemeine, Lehrbuch. Geh.-Rat Prof. **J. Rosenthal.** 137 Abbildungen. M. 14.50, geb. M. 16.50

Praxis, ärztliche, im Auslande, Bestimmungen über die Zulassung. Geh.-Rat Prof. **J. Schwalbe.** *2. verbesserte und vermehrte Auflage.* M. 3.50

Procto-Sigmoskopie. Prof. **H. Strauss.** 54 Abbildungen; 1 Übersichtsbild und 37 farbige Tafelabbildungen. Geb. M. 7.50

Pseudo-isochromatische Tafeln zur Prüfung des Farbensinnes. Prof. **J. Stilling.** *13. Ausgabe.* Geb. M. 10.—

Psychiatrie, Einführung. **Dr. Th. Becker.** *4. Aufl.* Geb. M. 4.— — Grundriß. Geh.-Rat Prof. **Wernicke.** *2. revidierte Auflage.* M. 14.—, geb. M. 15.20

Soziale Medizin, Vorlesungen. Prof. **H. Rumpf.** M. 8.—, geb. M. 9.—

Terminologie, klinische, weil. **Dr. Roth.** *7. Auflage.* Geb. M. 7.—

Tropenhygiene, Prof. Dr. **C. Schilling.** 123 Abbildungen, 2 Karten und 10 farbige Tafeln. M. 19.—, geb. M. 20.—

Zahnheilkunde, Lehrbuch der konservierenden. weil. Prof. **W. D. Miller.** *4. Auflage,* bearbeitet von Prof. **W. Dieck.** 501 Abbildungen. M. 15.—, geb. M. 16.—

Geschäfts- und Buchführung des prakt. Arztes und Medizinalbeamten. Herausgegeben von Sanitätsrat **Dr. Kollm** in Berlin.

I. Journal mit Kassabuch und Anleitung zur Buchführung. *7. Auflage.* 200 Seiten geb. M. 7.—

II. Hauptbuch und Anleitung zur Buchführung. 200 Seiten. *5. Auflage.* Geb. M. 6.—

Medizinischer Verlag von GEORG THIEME in Leipzig

Raubers Lehrbuch

der

Anatomie des Menschen

bearbeitet von

Prof. Dr. **Fr. Kopsch**

I. Assistent am Anatomischen Institut zu Berlin.

Neu ausgestattete Ausgabe!

IX. Auflage.

Abteilung 1: **Allgemeiner Teil.** 235 teils farbige Abbildungen. **Gebunden M. 6.—.**

„ 2: **Knochen, Bänder.** 439 teils farbige Abbildungen. **Gebunden M. 9.50.**

„ 3: **Muskeln, Gefäße.** 316 teils farbige Abbildungen. **Gebunden M. 15.—.**

„ 4: **Eingeweide.** 471 teils farbige Abbildungen. **Gebunden M. 12.50.**

„ 5: **Nervensystem.** 427 teils farbige Abbildungen. **Gebunden M. 13.—.**

„ 6: **Sinnesorgane, Generalregister.** 257 teils farbige Abbildungen. **Gebunden M. 8.—.**

Das **altberühmte Werk** bietet mit seiner von keinem anderen Lehrbuch erreichten **reichhaltigen illustrativen Ausgestaltung das Vollkommste,** was die mod. Technik schafft. Durch **Vergrößerung des Formates** war es möglich, die Abbildungen so groß herzustellen, wie sie keiner der neueren Atlanten bringt.

Die neue Auflage macht daher die Anschaffung eines Atlas überflüssig, vereinigt also in sich die Vorzüge eines Lehrbuchs und eines Atlas!

Medizinischer Verlag von GEORG THIEME in Leipzig

Neu!

Taschenbuch der klinischen Hämatologie

Von

Dr. **von Domarus**

Assistent an der II. medizinischen Klinik in München.

Mit einer Doppeltafel und einem Anhang:

Röntgenbehandlung bei Erkrankungen des Blutes und der blutbereitenden Organe von **Prof. R. Rieder**

Gebunden M. 4.—.

Die

Neu!

Zeugung beim Menschen

Eine sexualphysiologische Studie aus der Praxis

von

Dr. med. **Hermann Rohleder**

Spezialarzt für Sexualleiden in Leipzig.

Mit Anhang:

Die künstliche Zeugung (Befruchtung) beim Menschen

M. 7.—.

Medizinischer Verlag von GEORG THIEME in Leipzig

Physikalische Chemie und Medizin

Ein Handbuch

Herausgegeben von

Prof. Dr. A. v. Korányi, Budapest
und **Prof. P. F. Richter, Berlin**

Zwei Bände.

M. 13.— (früher M. 26.—)
gebunden M. 19.— (früher M. 32.—)

Preisherabsetzung!

Allgemeiner Teil.

I. Physikalisch-chemische Einleitung und Methodik. Priv.-Doz. Dr. M. Roloff, Halle a. S.

II. Physikalische Chemie und Physiologie. 1. Respiration. Prof. A. Loewy, Berlin. 2. Das Blut in physikalisch-chemischer Beziehung. Priv.-Doz. M. Oker-Blom, Helsingfors. 3. Die physikalische Chemie in der Physiologie der Resorption, der Lymphbildung und der Sekretion. Priv.-Doz. R. Höber, Zürich. 4. Muskel- und Nervenphysiologie. Prof. Borutta u, Berlin. 5. Die Regulation des osmotischen Druckes im tierischen Organismus. Prof. F. Bottazzi, Neapel.

Spezieller Teil.

III. Physikalische Chemie und Pathologie. 1. Technische Einleitung. Dr. J. Bence, Budapest. 2 Pathologie der Respiration. Prof. A. Loewy, Berlin. 3. Physikalisch-chemische Methoden und Gesichtspunkte in ihrer Anwendung auf die pathologische Physiologie des Kreislaufs. Prof. A. v. Korányi, Budapest. 4. Magen-Darmerkrankungen. Prof. H. Strauss, Berlin. 5. Physikalisch-chemische Methoden und Gesichtspunkte in ihrer Anwendung auf die pathologische Physiologie der Nieren. Prof. A. v. Korányi, Budapest. 6. Nierenchirurgie und physikalische Chemie. Prof. P. F. Richter, Berlin.

IV. Physikalische Chemie und Pharmakologie. Einige Beziehungen der physikalischen Chemie zur Pharmakologie und Toxikologie. Prof. K. Spiro, Straßburg i. E.

V. Physikalische Chemie und Balneologie. 1. Die Eigenschaften der Mineralwässer nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten. Priv.-Doz. M. Roloff, Halle a. S. 2. Physikalische Chemie und Balneotherapie. Priv.-Doz. F. Frankenhäuser, Berlin.

VI. Physikalische Chemie der Kolloide. Prof. L. Michaelis, Berlin.